Филиал федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования
«Национальный исследовательский университет «МЭИ»
в г. Смоленске

Методическое обеспечение дисциплины

ХИМИЯ

Смоленск – 2020 г.

Методические материалы составил:

канд. педаг. наук, доц. _____ _____С.В. Слепченкова_____
подпись ФИО

«__24__» __июня_____2020____ г.

Заведующий кафедрой «Оптико-электронные системы»:

__ _____ Беляков Михаил Владимирович
подпись

« 2 » июля 2020 г.

Филиал федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования
«Национальный исследовательский университет «МЭИ»
в г. Смоленске

Методическое обеспечение лекций по дисциплине

ХИМИЯ

(НАИМЕНОВАНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ)

Смоленск – 2020

ТЕМА 1. НОМЕНКЛАТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ. СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЕ ЗАКОНЫ. КЛАССЫ ВЕЩЕСТВ.

Химическая номенклатура - область научной терминологии.
Номенклатура – система рациональных названий веществ. В основу которой положен состав веществ.
Номенклатура складывается из формул(изображение состава вещ-ва с помощью символов химических элементов и числовых индексов) и названий (изображение составов с помощью слова или группы слов).
Переход от формул к названиям и наоборот осуществляется системой номенклатурных правил. Символы приведены в ПС. Обычно это 1-я или 1-я и 2-я буквы латинского названия элемента.
Возле символа элемента могут быть представлены 4 индекса:

М - массовое число Заряд иона

Э - Символ элемента

) Z-порядковый номер (заряд ядра Подстрочный индекс (число атомов)

Cu^{2+}-ион меди с зарядом +2
^{12}C - изотоп углерода с массовым числом 12
^{235}U – изотоп урана с массовым числом 235

Номенклатура простых вещ-в

Название простого вещ-ва строится из русского названия элемента и числовой приставки.
Числовые приставки:

1-моно	5-пента	9-нона
2-ди	6-гекса	10-дека
3-три	7-гепта	n-
4-тетра	8-окта	

	Систематические названия	Традиционные названия
O	Монокислород	Атомарный кислород
O_2	Дикислород	Молекулярный кислород
O_3	Трикислород	Озон
P_4	Тетрафосфор	Белый фосфор
S_n	Полисера	Аморфная сера

Для распределения простых вещ-в чаще используют традиционные и специальные названия.

Сложные вещества

В неорганической химии к ним относятся оксиды, основания, кислоты, соли.
Оксиды – это сложные вещ-ва состоящие из 2-х элементов, один из которых – кислород ($Э_x O_y$)
Основания – это сложные вещ-ва, при диссоциации которых возникают гидроксогруппы – OH^- ($Me(OH)_n$)
Соли – это сложные вещ-ва, при диссоциации которых возникают катионы металла и аммония и анионы кислотных остатков. (Na_2SO_4, KJ, $CuBr_2$)
В написании сложных вещ-в на первое место ставится электроположительная составляющая – катион, за ней электроотрицательная – анион. А называются наоборот: сначала анион, затем катион, причём название аниона в именительном падеже, катиона в родительном.

Оксиды

Систематические названия строят при помощи числовых приставок. Также существует способ названия предложенный Штоком, который состоит из слова «оксид» и далее указывается элемент и его степень окисления римскими цифрами в скобках.

Оксид	**Системное название**	**Название по Штоку**
Al_2O_3	Триоксид диалюминия	Оксид алюминия
FeO	Монооксид железа	Оксид железа (2)
Cl_2O_7	Гептаоксид дихлора	Оксид хлора (7)

Основания

Названия составляются согласно общему правилу.
$NaOH$ - гидроксид натрия
$Fe(OH)_3$- гидроксид железа(3)
Гидроксиды металлов, содержащие одновременно O^{2-} и OH^- называется приставкой мета-
$FeO(OH)$ - метагидроксид железа
А катионы металлов с присоединёнными к ним OH - группами называется приставкой гидроксо-
$Fe^{+3}OH^{2+}$- катион гидроксожелеза(3)

Кислоты

1.Бескислородные к-ты

Название состоит из двух слов: прилагательное и слово кислота. К названию кислотообразующего элемента добавляют окончание – водородная . Для названия аниона используют корень латинского названия элемента с добавлением суффикса -ид-

Элемент	Формула к-ты	Название к-ты	Ур-е диссоциации и назв. аниона
Cl	HCl	Хлороводородная к-та	$HCl \leftrightarrow H^+ + Cl^-$
Br	HBr	Бромоводородная к-та	$HBr \leftrightarrow H^+ + Br^-$
J	HJ	Йодоводородная к-та	$HJ \leftrightarrow H^+ + J^-$
S	H_2S	Сероводородная к-та	$H_2S \leftrightarrow H^+ + HS^- \leftrightarrow\leftrightarrow 2H^+ + S^{2-}$

Всегда название бинарного соединения заканчивается на -ид-
$B^{+3}N^{-3}$- нитрид бора
$Mg_3^{+2}P_2^{-3}$- фосфид магния

2.Кислородосодержащие к-ты

$(HO)_nЭO_m$ H_2CO_3 $(HO)_2CO$ $m=1$ $H-O$ $C=O$ $H-O$ слабая к-та Если m<2, то кислота слабая	H_2SO_4 $(HO)_2SO_2$ m=2 $H-O$ O S $H-O$ O сильная к-та Если m≥2, то кислота сильная всегда	$HClO_4$ $(HO)ClO_3$ O $H-O-Cl$ $=O$ O самая сильная из всех неорганических кислот

Название кислоты состоит из двух слов: прилагательного и слова «кислота». Прилагательное образуется из русского названия кислотообразующего элемента с добавлением окончаний:

При max. степени окисления - $\begin{cases} -ная \\ -вая \\ -евая \end{cases}$

Название аниона состоит из корня латинского названия кислотообразующего элемента и суффикса -ат-
Если степень окисления промежуточная(предвысшая), обычно +3, +4, в прилагательном используется суффикс -ист- а в названии аниона – суффикс - ит-

Элемент	Формула	Название	Анион
$P^{+5(max)}$	$H_3P^{+5}O_4$ H_2O HPO_3	Ортофосфорная к-та Метафосфорная к-та	PO_4^{3-}- ортофосфат-ион PO_3^- - метафосфат-ион
P^{+3}	H_3PO_3	Фосфористая к-та	PO_3^--фосфит-ион

Соли

Название солей подчиняется общим правилам:
CuJ_2 - иодид меди (2)
$NaHCO_3$ - гидракорбонат натрия (кислая соль)
$(CuOH)_2$ - карбонат гидроксомеди(2) (основная соль)
$KAl(SO_4)_2$ – сульфат калия алюминия

Стехиометрия – это раздел химии, изучающий количественное соотношение между реагирующими вещ-вами, которые определяются основными стехиометрическими законами.

Основные законы :

1) Закон сохранения массы вещества (Лавуазье)
2) Закон постоянства состава (Пруст)
3) Закон эквивалентов
4) Закон кратных отношений
5) Закон Авогадро и другие

В стехиометрии используют понятие количества вещ-ва ϑ(n) – это число структурных элементов (атомов, молекул, ионов, электронов и др.)
$[\vartheta]$ = моль
Моль – это кол-во вещ-ва, которое содержит столько структурных элементов, сколько содержится в 12 г. изотопа углерода 12.

Формулы выражения кол-ва вещ-ва

Основные формулы	Производные формулы
$\vartheta=\frac{m}{\mu}$	$m = \vartheta * \mu$
$\vartheta=\frac{V}{V_m}$	$V = \vartheta * V_m$
$\vartheta=\frac{N}{N_a}$	$N = \vartheta * N_A$

Число Авогадро – это число частиц, содержащихся в 1 моле любого веществава.
Молярная масса M - это масса одного моль вещ-ва
$[M]$ = кг/моль=г/моль
$M(H_2SO_4)$ - 98 г/моль $M(HNO_3)$ = 63 г/моль

Любые расчёты осуществляются на основе стехиометрических законов.
aA +bB→ $cC + dD$, где a,b,c,d –стехиометрические коэффициенты, а A,B-реагенты, C,D-продукты.

$$\frac{m(A)}{a*\mu(A)} = \frac{m(B)}{b*\mu(B)} = \frac{m(C)}{c*\mu(C)} = \frac{m(D)}{d*\mu(D)}$$

ТЕМА 2. СТРОЕНИЕ АТОМА. КВАНТОВЫЕ ЧИСЛА

Строение атома

Частица	Масса, условной единицы	Заряд
Протон	1	+1
Нейтрон	1	0
Электрон	1	-1

$$\sum p + n = \mu$$

$^{35}_{17}Cl$ $17*p + 18*n$ } 17e

$^{37}_{17}Cl$ $17*p + 20*n$ } 17e — изотопы

Ядро эл. оболочка

Изотопы - атомы, отличающиеся числом нейтронов в ядре.

Какая и частиц важнее?

Если от нейтрального атома отнять или добавить к нему электрон, то получим ионы этого атома: ,например, $H^0 - e \rightarrow H^+$ - катион

$H^0 + e \rightarrow H^-$ - гидрид-ион

При изменении в ядре числа нейтронов имеем изотопы.

При изменении числа протонов получаем новый вид атома.

Число протонов равно порядковому номеру элемента.

1911г. – планетарная модель Резерфорда: вокруг ядра, как планеты вокруг Солнца, вращаются электроны. Эта модель находилась в противоречии с законами классической физики.

1913г. - постулаты Бора, которые определенным образом обосновали планетарную модель.

Поведение частиц в микромире подчиняется своим законам, отличающихся от законов классической физики.

1924г. – Луи де Брайль высказывает предположение о двойственной природе электрона: он является и частицей, и волной, причём длина волны равняется:

$\lambda = \frac{h}{m\upsilon}$, где λ - длина волны

h - постоянная Планка ($\approx 6{,}62 * 10^{-34} Дж$)

m - масса частицы

υ - скорость частицы

Нескольким годами позже Дэвисон и Джермер подтвердили эту гипотезу, наблюдая дифракцию электронов.

В 1927г. Гейзенберг ввёл понятие неопределённости и сформулировал принцип неопределённости: невозможно с одинаковой точностью одновременно указать место расположения частицы и её скорость:

$\Delta x * \Delta p \geq \frac{h}{2\pi}$, где Δ-неопределённость координаты,

Δp - неопределённость импульса.

Таким образом, квантовая механика заменяет понятие точного местонахождение электрона в атоме более или менее вероятным в данном объеме атомного пространства.

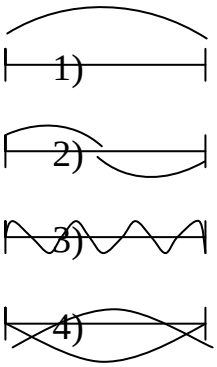
Волновые свойства электронов также свидетельствует о невозможности фиксирования, т.е. он оказывается размазанным в той или иной области пространства.

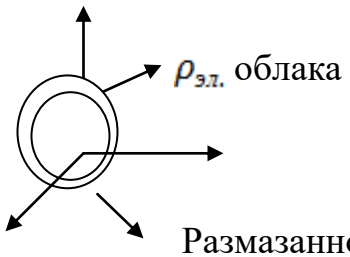
Шредингер составил уравнение для волновой функции ψ(пси), распространяется в трёхмерном пространстве и описывающей поведение электрона в атомном пространстве, связал её с общей потенциальной энергией:

$\psi(x, y, z) = f(E)$

Решение уравнения Шредингера давало возможность рассчитать уровни на которых могут находится электроны в атоме.

Уравнение предложенное Шредингером напоминает уравнение стоячей волны, описывающей колебание струны:





Там, где $\psi - max$ - место наибольшей вероятности нахождения электрона.

$E_{ур} = f(n, l, m)$ – говорит об определённости порционности энергии, где может находится электрон.

Таким образом, решение уравнения Шредингера обосновало принцип квантования, предсказанный Бором.

Квантовые числа

Каждое число будем характеризовать:

1) Энергетически
2) Пространственно
3) Указывать его возможные изменения

4) Указывать обозначения

n - характеризует энергию уровня, на котором находится электрон, причём чем ближе к ядру, тем энергии меньше; n изменяется от 1 до ∞, принимает целые значения; n – главное квантовое число

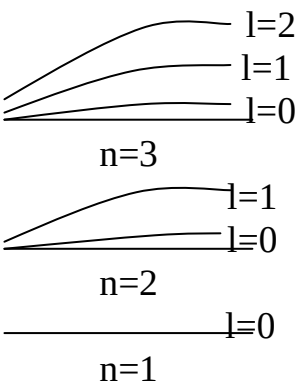
Принято n обозначать заглавными буквами латинского алфавита, начиная с буквы K.

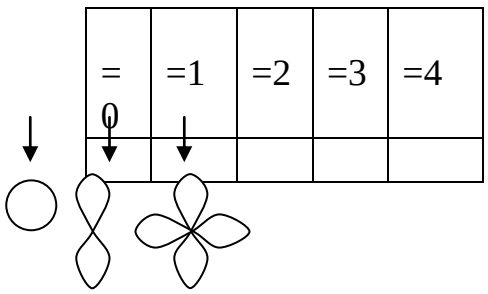
При изучении спектров оказалось , что каждая линия состоит как бы из нескольких линий, было введено орбитальное квантовое число l.

Число l характеризует расщепление уровня на подуровни. И энергию подуровня.

l характеризует форму электронного облака. Более строго говорят о моменте количества движения электрона.

l – изменяется от 0 до $(n-1)$. Установлено что $n-ый$ уровень распадается на $n-ое$ кол-во подуровней, т.е.





Если n=1 l=0 – 1-ый уровень состоит из одного подуровня, на котором располагается s-облако.

При более глубоком изучении спектров возникла необходимость во введении 3-его квантового числа, т.к. в магнитном поле спектр линий расщепляется на несколько линий.

Для хар-ки поведения атомов в магнитном поле существует *3-е квантовое число* m_l

m_l – определённое значение проекции кол-ва движения электрона на направление магнитного поля или определяет положение орбитали в пространстве. Принимает значения от 0 до +l.

Таким образом всего значений (2l+1). Было обнаружено, что спектральные линии могут быть расщепленные и при отсутствии магнитного поля.

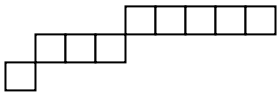
Существование этих линий мало отличалось по длине волны по длине волны, объясняемое небольшим различием в энергии электрона с одинаковым значением m_l магнитного квантового числа. С введением m_l появилось место наиболее вероятного нахождения электрона – «ячейки».

Пусть n=1 l=0 m=0

Если n=2, то l=0, m=0

l=1, m=-1
m=0 2p
m=1 2s

Цифра – уровень, буква – подуровень
Если n=3, l=0 m=0
l=1 m=-1
m=0
m=1
l=2 m=-2
m=-1
m=0
m=1
m=2



3s 3p 3d
строение третьего энергетического уровня

Если подсчитать число орбиталей на уровне, имеем 1-ый уровень -1 орбиталь, 2-ой - 4, 3-й – 9, 4-й-16, т.е. число орбиталей на уровне равно n^2.

Позже было введено *4-ое квантовое число* m_s называемое *спиновым*.

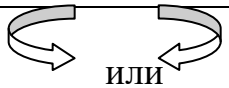
m_s соответствует механическому вращению электрона вокруг своей оси. В отличие от других чисел оно имеет всего два значения, да и те дробные: $\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$

$\frac{1}{2}$ - вращение по часовой стрелке. Обозначается: ↑

$-\frac{1}{2}$ - вращение против часовой стрелки. Обозначается: ↓

Сведём всю информацию о квантовых числах в таблицу:

Квантовое число	Хар-ка		Изменение	Обозначение
	Энергия	Пространство		
n	Энергия уровня (слоя)	Размер уровня	От 1,2 до∞ (реально до 7)	K,L,M,N…
l	Энергия подуровня	Форма эл.облака	От 0 до (n-1)	s,p,d,f
m_l	-	Расположение орбиталей в пространстве под действием магнитного поля Земли	От –l, 0 до +l (Всего 2l+1)	Цифра с соответствующим знаком
m_s	-	Вращение электронов вокруг своей собственной оси.	$\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$	↑↓

		 или		

Состояние электрона в атоме характеризуется набором четырёх квантовых чисел, которые представляют собой как бы «паспорт электрона», так как каждому электрону соответствует строго определённый набор чисел.

Основные правила заполнения электронами уровней и подуровней:

1) принцип наименьшей энергии;

2) принцип (запрет) Паули;

3) правило Гунда;

4) правило Клечковского.

1) Принцип наименьшей энергии (главенствующий): заполнение идёт с уровня обладающей наименьшей энергией.

2) Запрет Паули: в атоме нет и не может быть электронов со всеми одинаковыми квантовыми числами.

$N_{орбит}$=2

$N_{подур}$=2 (2l+1) для S→2(2*0+1)=2

p→2(2*1+1)=6

d→2(2*2+1)=10

3) Правило Гунда: при заполнении орбиталей с одинаковой энергией заполнение идёт таким образом чтобы суммарный спин был максимальным.

4) Правило Клечковского: при заполнении электронных орбиталей следует учитывать сумму (n+l). Электрон идёт на орбиталь с меньшим значением суммы;

случае равенства сумм электрон идёт на орбиталь с меньшим значением главного квантового числа «n».

Расположение электронов по уровням и подуровням называется электронной формулой, или электронной конфигурацией.

Дополнительные правила:

- сумма электронов = Z;
- число уровней = номеру периода ПС;
- число электронов на внешнем уровне равно номеру группы для элементов главных подгрупп. Для элементов побочных групп = 2;

Исключения:

$Cr, Mo, Nb, Ru, Rh, Pt, Cu, Ag, Au$ (1 *электрон на внешенем уровне*)*и* Pd(0 *электронов*)

Химические свойства определяются электронами на внешнем уровне

Для элементов 4 периода, учитывая, что 3d-$\bar{e}$ не принимают участия в реакциях, d-$\bar{e}$ пишут сразу за символом инертного газа и таким образом, валентные электроны оказываются написанными рядом.

Нахождение электрона по формуле можно провести 3-мя способами:

1) по общему числу электронов определяет Z;

2) координатный способ: по величине N определяют период, по сумме внешних электронов – группу;

3) по принадлежности к семейству: семейство определяется по уровню, который находится в стадии заполнения или по формирующему электрону.

Что за элемент $4s^1$?

1 способ: n=4 → $[Ar]4s^1$

$1s^1 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 \rightarrow \varepsilon_e$=Z=19→ K

2 способ $[Ar]^{18}4s^1$ →19

$4s^1 \rightarrow n = 4 \rightarrow 4\ пер. \quad \rightarrow K$

$\varepsilon_e = 1$ →1 гр.А

3 способ: В стадии заполнения находится s-подуровень, значит это семейство s-элементов, причём 4 период, $1\bar{e} \rightarrow K$

$4s^1$ является формирующим электроном K, то есть определяет его химические свойства и семейство.

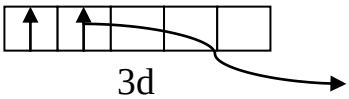
$4s^1$ { n=4; l=0; m_l=0; S=$\frac{1}{2}$

Что за эл-т $4s^1 3d^2$?

n=4→период 4

$\sum \bar{e} = 4$, но они на разных уровнях → $4B \Rightarrow Ti$

квантовые числа формирующего электрона:



{ n=3; l=2; m_l=-1; S=$\frac{1}{2}$

Формулы ионов.

Ион это частица, возникающая при отдаче(присоединении) $\bar{e}$ и несущие определённый заряд.

Указать формулу иона $_{12}Mg^{2+}$

$Mg^0 [Ne]3s^2$

Mg^{2+} возникает при отдаче $\bar{e} - нов\ Mg^0 - 2\bar{e} \rightarrow Mg^{2+}$

Логично предположить, что это будут электроны с 3s-подуровня,

Mg^{2+} имеет структуру иона $[Ne]$

Именно поэтому в природе встречается только соединение Mg^{2+}.

S^{2-} возникает при $S^0 + 2\bar{e} \rightarrow S^{2-}$

$S^0 [Ne]3s^2 3p^4$

$S^{2-}[Ne]3s^2 3p^6$

устойчивая конфигурация
оболочки благородного газа

Периодический закон и периодическая система Д.И. Менделеева

Следует отметить что попытки классифицировать элементы предпринимались неоднократно.

1816г. Деберейнер. «Правило Триад»: $Cl\ Br\ J$
$S\ Se\ Te$

1862г. Шанкуртуа «Земная спираль»: располагая элементы по спирали вокруг цилиндра, обнаружил сходство элементов, которые попадали на одну вертикаль.

1866г. Ньюленде «Закон октат»: в порядке возрастаний атомных масс обнаружил сходство в восьми элементах.

1869г. Периодический закон: свойство простых элементов, простых веществ находится в зависимости от атомной массы.

Любая зависимость может быть представлена графиком, уравнением, таблицей. Для ПЗ наиболее подошла таблица. В настоящее время известно около 400 вариантов ПС, но наиболее популярно 3(коротко-, длинно-периодная и др…)

Построение таблицы

Таблица состоит из 7-ми горизонтальных рядов – ПЕРИОДОВ.

Период – это горизонтальный ряд элементов, в атомах которых происходит заполнение одинакового числа уровней. Показывает внешний уровень, число подуровней, на которое распадается внешний уровень и число уровней. В таблице имеется 8 вертикальных столбцов, называемых ГРУППАМИ.

Группа – это вертикальный ряд элементов с общей эл. оболочкой внешнего уровня в НЕВОЗБУЖДЁННОМ состоянии.

Различают главные и побочные группы

1A

$Li\ [He]2s^1$
$Na\ [He]3s^1$
$K\ [Ar]4s^1$
$Rb\ [Kr]5s^1$
$Cs[Xe]6s^1$
} n s^1

Схема заполнения электронами атомов элементов в ПС:

	Электр. конфигурация	Число элементов
1 период	$1s^{1-2}$	2
2 период	$2s^{1-2}2p^{1-6}$	8
3 период	$3s^{1-2}4p^{1-6}$	8
4 период	$4s^{1-2}3d^{1-10}4p^{1-6}$	18
5 период	$5s^{1-2}4d^{1-10}5p^{1-6}$	18

6 период	$6s^{1-2}5d^{1}4f^{1-14}5d^{10}6p^{1-6}$	32
7 период	$7s^{1-2}6d^{1}5f^{1-14}6d^{2-\dots}$	

В 2004 году был открыт 118 элемент.

ПС показывает закономерность изменения ряда свойств:

1. радиус атома
2. потенциал ионизации
3. Энергию сродства к электрону
4. кислотные свойства (основные, металлические, неметаллические).

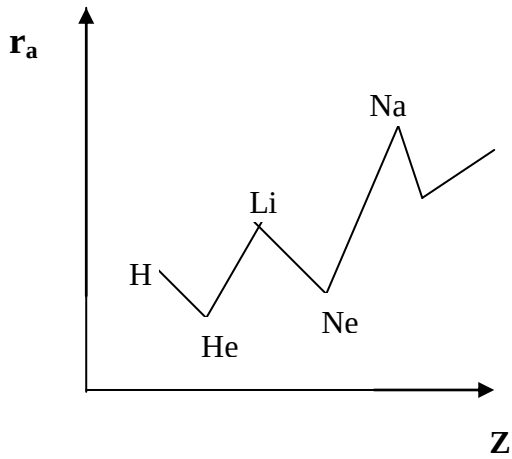
Современная формулировка ПС:

а) «Свойства простых элементов, простых веществ, соединений зависят от заряда ядра».

б) «Периодичность изменения свойств обусловлена периодически повторяющейся электронной конфигурации».

Рассмотрим изменение свойств:

r_a – расстояние от ядра до внешних электронов.

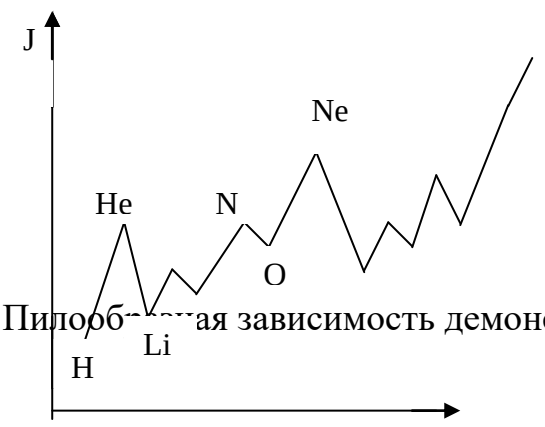


По периоду r_a уменьшается, так как с ростом заряда ядра увеличивается притяжение внешних электронов.

По группе r_a увеличивается, так как увеличивается количество электронных уровней.

Потенциал ионизации (J) – энергия необходимая для отрыва внешнего электрона от нейтрального атома. Различают 1-й, 2-й, 3-й потенциал. $J_1<J_2<J_3$

Рассмотрим изменение потенциала от порядкового номера



Пилообразная зависимость демонстрирует периодичность изменения свойств.

$E_{сродства\ к\ е}$ – энергия, которая выделяется при присоединении электрона к нейтральному атому. Обладают галогены, следовательно, по периоду она увеличивается, а по группе уменьшается.

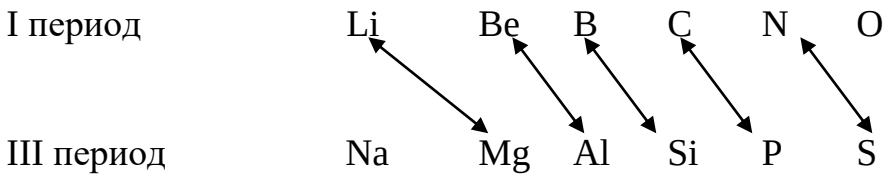
Аналогично электроотрицательность – свойство атома оттягивать от себя общую электронную пару (связевую).

ЭО = (J+Ecp.)/2, но энергия сродства известна не для всех элементов, поэтому Л.Поллингом была предложена относительная шкала электроотрицательности.

Характеристика	Изменение по периоду	Изменение по группе
r_a	уменьшается	увеличивается
J	увеличивается	уменьшается
$E_{сродства}$	увеличивается	уменьшается
ЭО	увеличивается	уменьшается

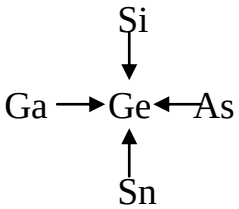
Металлические свойства логично связывать с потенциалом ионизации. Металлические свойства по периоду уменьшаются, так как увеличивается потенциал ионизации, а по группе растут.

Кроме того была замечена диагональная периодичность.



Кроме диагональной периодичности, которая объясняется тем, что нарастание неметаллических свойств в периоде слева направо уравновешивается увеличением Ме свойств в группе сверху вниз.

Замечена еще звездная периодичность.



Среднее арифметическое между свойствами находящихся рядом веществ.

Iгр. A	IIгр.	IIIгр.	IVгр.	Vгр.	VIгр.	VIIгр.	VIIIгр.
ns^1	ns^2	ns^2np^1	ns^2np^2	ns^2np^3	ns^2np^4	ns^2np^5	ns^2np^6
Iгр. B	IIгр.	IIIгр.	IVгр.	Vгр.	VIгр.	VIIгр.	Iгр.
ns^1 $(n-1)d^{10}$	$(n-1)d^{10}$ ns^2	ns^2 $(n-1)d^1$	ns^2 $(n-1)d^2$	ns^2 $(n-1)d^3$	ns^1 $(n-1)d^5$	ns^2 $(n-1)d^5$	ns^2 $(n-1)d^{6-18}$

ТЕМА 3. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Существует 4 вида химической связи:

1) Ионная
2) Ковалентная
   а) Неполярная
   б) Полярная
   в) По донорно-акцепторному механизму
3) Металлическая
4) Водородная

Кроме того имеет место при образовании связи межмолекулярное взаимодействие

Основные характеристики связи:

-длина
-энергия
-валентный угол

Длина связи ($d_{св}$) – это расстояние между центрами химически связанных атомов.

1нм=10^{-9} м
1А=10^{-6} см
Для двухатомной молекулы А-В $d_{св} \approx r_A + r_B$
Длина связи определяется экспериментально.

Энергия связи

Различают энергию образования связи и энергию разрыва связи.
$E_{обр}$ - это энергия, которая выделяется при возникновении молекулы из атома
$[E_{обр}]$ = кДж/моль.
$E^-_{обр}$ и$E^+_{раз}$ одинаковы по величине и противоположны по знаку.

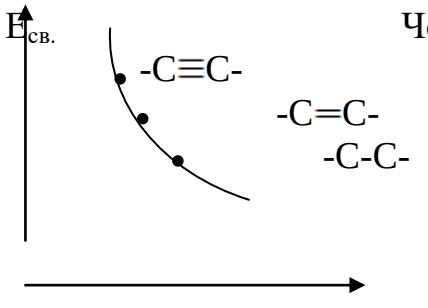
Между длиной связи и энергией имеется закономерность.

Молекула	$d_{св}$, нм	$E_{св}$, кДж/моль
HF	0,092	536
HCl	0,128	432
HBr	0,142	360
HJ	0,162	299

В группах равномерно $\uparrow r_{атом} \Rightarrow \uparrow d_{св} \Rightarrow \downarrow E_{св}$
Под кратностью связи понимают количество электронных пар, которые осуществляют химическую связь

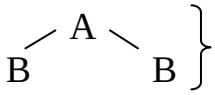
0-0 $E_{св} = 201\ кДж/моль$ $d_{св}$=0,149нм

0=0 $E_{св} = 404\ кДж/моль$ $d_{св}$=0,121нм



Чем выше кратность, тем ↓ длина,
а энергия ↑, прочность ↑

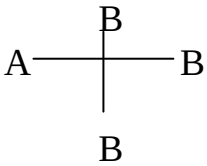
Направленность связи выражается с помощью валентных углов.
Валентный угол- это угол между воображаемыми линиями проходящими через центры химически связанных атомов.
Двухатомные молекулы вида АВ, например HCl, в пространстве не направлены
Трёхатомные молекулы вида AB_2, могут быть линейными, могут быть угловыми.
Например В-А-В $BeCl_2$
$\angle 180^0$- линейная молекула



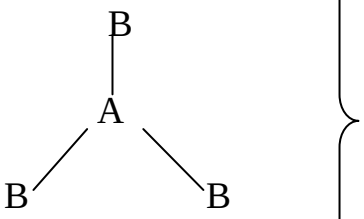
H_2O
меньше $\angle 180^0$-угловая молекула

Четырёхатомные молекулы вида AB_3, могут быть угловыми

Например



ClF_3
$\angle 90^0$- угловая молекула



BCl_3
$\angle 120^0$-звезда

1) **Ионная связь** – это связь, которую осуществляют электростатическим притяжением ионов.

Рассмотрим образование молекулы NaCl

Атомы Na и Cl резко отличаются по электронной конфигурации, энергии ионизации, сродству к $\bar{e}$ и ЭО.

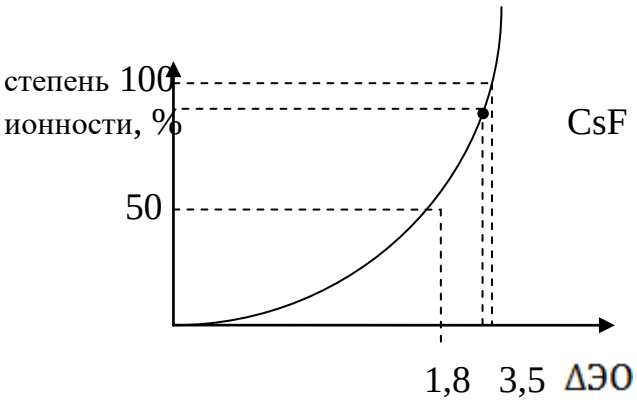
Атом	Электронная формула	J, эВ	$E_{ср}$, эВ	ЭО
Na	$[Ne]3s^1$	5,14	0,74	1,01
Cl	$[Ne]3s^2 3p^5$	13,01	3,78	2,83

В результате взаимодействия между атомами образуются ионы Na^+ реакции $Na^0 - \bar{e} \rightarrow Na^+$, электронная конфигурация Na^+: $[Ne]$ – устойчивая оболочка благородного газа, энергетически выгодное состояние. Именно поэтому в природе нет металла Na, а встречаются соединения Na, где встречается Na^+.

Образование Cl^-идёт по реакции $Cl^0 + \bar{e} \rightarrow Cl^-$. Электронная конфигурация Cl^-: $[Ne]3s^2 3p^6 \sim Ar$ энергетически выгодное состояние.

Ионная связь реализуется у элементов, имеющие значительные отличия в ЭО. Обычно это элементы 1 и 2 группы с элементами 6 и 7 групп, т.е. галогениды, оксиды и т.п.

Чем $\uparrow$ ΔЭО, тем связь носит более ионный характер.



Связь в молекуле CsF – самая ионная из всех природных соединений. ЭО(F)=4,0

ЭО(Cs)=0,7 } $\Delta ЭО = 3,3$

Однако, даже у этого соединения степень ионности не достигает 100%

Если проэксперементировать, то $\Delta ЭО = 3,5$

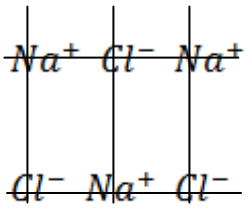
% ионности = $\frac{\Delta ЭО}{3,5} * 100\%$

Принято считать, если $\Delta ЭО \geq 1,8$, связь преимущественно ионная, а до 50% - ковалентная.

$d_{св}$ в ионных соединениях несколько короче, чем в ковалентных.

$d_{св} = r_A + r_B - 0,09\left(ЭО(B) - ЭО(A)\right) -$ ионная связь

Кристальная решётка ионных соединений состоит из закономерно чередующихся в её узлах ионов.



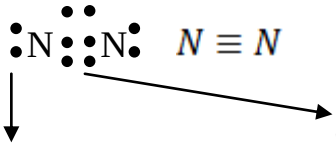
Ионные соединения:

1) хорошо растворяются в полярных растворителях (подобное в подобном)
2) труднолетучи
3) имеют высокие температуры плавления и кипения.

2) **Ковалентная связь** – это наиболее широко распространённый тип связи.

1916г. – Дж. Льюис: Химическая связь в молекуле H_2 или N_2 объясняется образованием общих электронных пар. В графической форме связь обозначается чертой.

H H-H



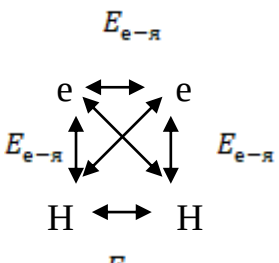
общие эл. пары (поделённые, локализованные, связевые)
неподелённая, нелокализованная эл.пара

Но в это время было непонятно, почему $\bar{e}$ объединяются в пары.

Рассмотрим образование молекулы H_2

Кривая изменения потенциальной энергии при образовании молекулы H_2.

Если рассмотреть систему, состоящую из 2-х ядер и 2-х $\bar{e}$, то в ней возможно действие следующих сил: Е отталкивания «ядро-ядро», «$\bar{e} - \bar{e}$», Е притяжения « $\bar{e} -$ ядро».

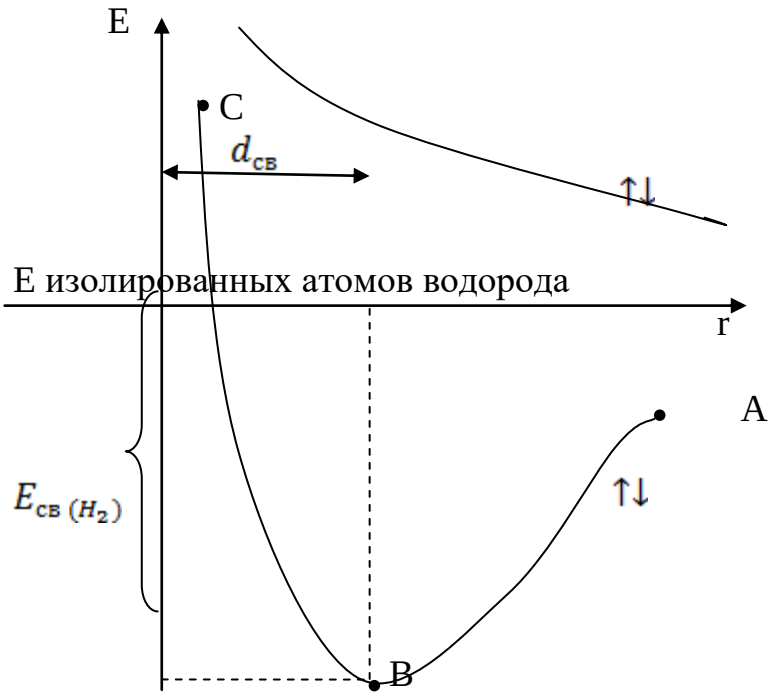


Как в атоме, так и в молекуле имеет место движение $\bar{e}$, поэтому $E_{кин}$ не меняется, а $E_{пот}$ – меняется.

Таким образом общая Е меняется, также как и $E_{потенц}$

$E_{\text{мол–лы}} = E_{\text{я–я}} + E_{e-e} + (-E_{\text{я–е}})$, таким образом силы отталкивания со знаком +, силы притяжения со знаком –.

Тогда по мере сближения двух атомов возможны следующие ситуации:



1) На участке АВ е ↓ расстояния между атомами ↑ $E_{\text{я–е}} \rightarrow E_{\text{общ}}$ ↓

2) в точке В силы притяжения уравновешиваются силами отталкиваниния.

3) участок ВС со стремлением ↓ r резко ↑ $E_{\text{отталк}}$, $E_{\text{я–я}}$, E_{e-e}.

Таким образом на некотором расстоянии d=$d_{\text{св}}$ силы притяжения уравновешиваются силами отталкивания. В системе имеет место выигрыш энергии, который и является энергией связи в молекуле H_2.

Это возможно если встретятся 2 атома H с антипарралельными спинами. Если встретятся с одинаковыми спинами, то молекулы не образуются.

Вывод: образование молекул возможно, если встречаются атомы имеющие:

1) неспаренный электрон

2) антипараллельную ориентацию спинов

3) перекрывание электронных облаков неспаренных электронов в пространстве между ядрами.

При этом образуется зона с повышенной электронной плотностью, где энергия минимальна, таким образом электронам выгодно находится в этой области.

Эти положения легли в основу ***метода валентных связей (ВС)***.

2-ой метод (***метод молекулярных орбиталей***) объясняет образование молекулы как заполнение валентными электронами молекулярных орбиталей.

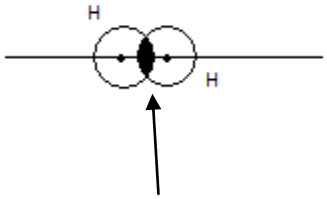
Рассмотрим образование молекул по методу ВС.

Образование многоядерных молекул.

H_2 H n=1

H n=1

В атомном пространстве:

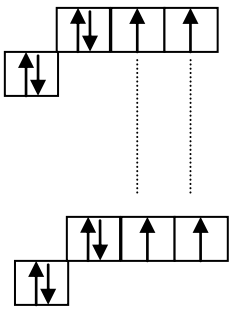


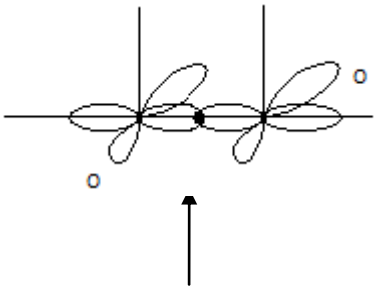
зона повышенной электронной плотности

Электроны вращаются в пространстве между ядрами, как бы «сшивая» атомы в молекулы за счёт притяжения ядром одного электронов другого.

O_2 O n=2

O n=2



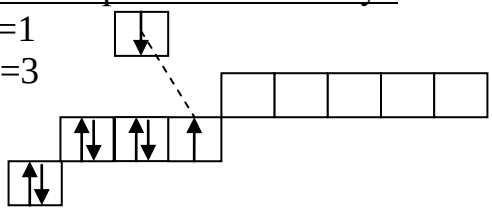


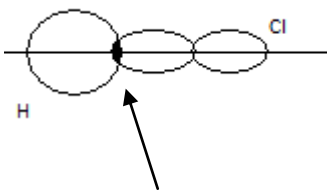
зона повышенной электронной плотности

Образование гетерогенных молекул

HCl H n=1

Cl n=3

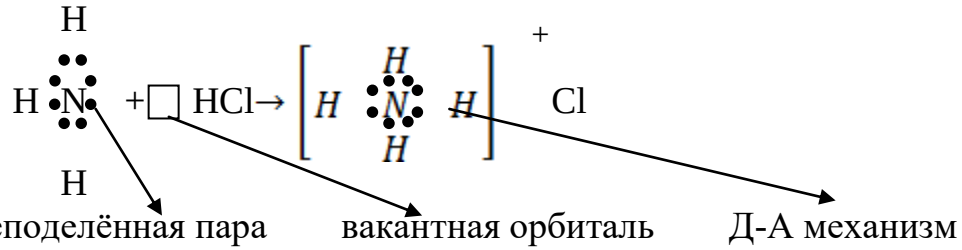




зона повышенной плотности

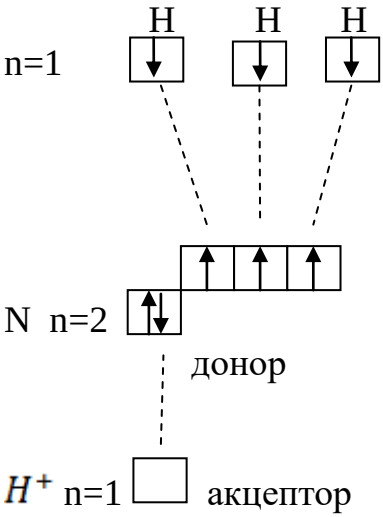
Донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи

Атом-ДОНОР предоставляет пару электронов (неподелённую) а другой атом – АКЦЕПТОР как бы забирает пару на вакантную орбиталь.

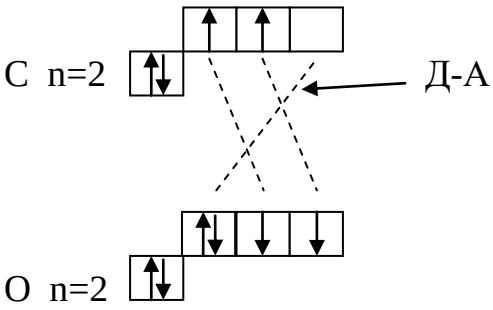


В ионе аммония азот образует 4 связи: 3 по обменному механизму и 1-по донорно-акцепторному механизму. Все эти 4 связи совершенно одинаковы по длине и энергии.

Образование иона аммония по ВС



Образование связи в молекуле СО



C ≡ O, то есть В (С)=3
В(О)=3

Свойства ковалентной связи:

1) Насыщаемость
2) Направленность

3) полярность

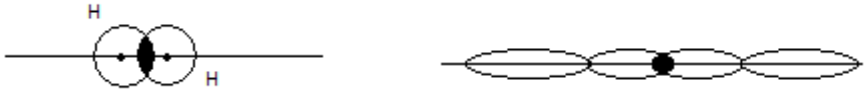
1) Насыщаемость ковалентной связи объясняется запретом Паули или антипарралельная ориентация спинов, связующих электронные пары, обуславливает это свойство.

2) Направленность ковалентной связи

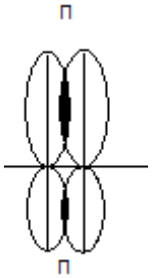
Химическая связь образуется в направлении перекрывания электронных облаков.

Примеры перекрывания:

1) зона с повышенной плотностью находится в пространстве между ядрами образуется σ – связь



2) зона с повышенной плотностью перпендикулярно линиям – π связь



3) Полярность связи обуславливается смещением общей электронной пары в сторону более ЭО элемента. При этом происходит поляризация связи; более ЭО атом принимает заряд «-», а другой «+». Например HCl.

Полярность связи характеризуется дипольным моментом
$\mu = \delta * l$, *где -заряд,* l*-расстояние между зарядами.*
$[\mu]$= *1 Дебай.*

Величина μ зависит от ΔЭО

Молекула	ΔЭО	μ, *Дебай*
HF	2,0	1,82
HCl	0,75	1,07
HBr	0,64	0,79
HJ	0,11	0,38

μ является векторной величиной и направлена от «+» к «-»

Принято считать, если

1) ΔЭО=0, то связь ковалентная неполярная

2) $0 < \Delta ЭО < 1{,}8$ связь ковалентная полярная

3) если возможно образование нескольких связей, то в первую очередь реализуется $\sigma -$ связь

Гибридизация атомных орбиталей

В молекуле $BeCl_2$ связь атома Be обусловлена участием S и p электронов Be. Д.б. связи разными, однако рентгеноструктурным анализом установлена равноценность связи.

Для объяснения равноценности связи используется явление гибридизации.

Гибридизация – это смешение электронных облаков, разных по энергии и по форме, в результате чего образуются новые гибридные облака с неравномерно распределённой электронной плотностью.

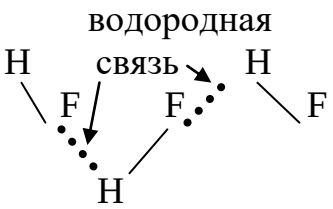
Гибридизация требует затрат энергии, поэтому не происходит у элементов в свободном состоянии.

Гибридное облако сильнее перекрывается с электронным облаком другого атома и поэтому образует более прочные связи. Энергия, выделяющаяся при этом, ОКУПАЕТ затраты на гибридизацию.

Водородная связь

Обуславливается притяжением между атомом водорода одной молекулы и сильно ЭО электролитом другой. Это вызывает ассоциацию молекул, то есть появление небольших полимеров, что влияет на физические свойства веществ.

Например, молекулы HF образуют ассоциаты за счет водородной связи. Обозначают её точками:



В настоящее время природу водородной связи считают донорно – акцепторной. Наличие водородной связи между молекулами H_2O приводит к тому, что $t_{кипения}(H_2O)=100^0C$, тогда как $t_{кипения}(NH_3)=-33^0C$.

Следует отметить, что вторичная структура белка обуславливается внутримолекулярной водородной связью.

Металлическая связь

Металлическая связь – это особый вид связи, обусловлен притяжением между положительно заряженным остовом металлической решетки и обществленными внешними электронами, которые свободно перемещаются в междоузлиях кристаллической решётки.

При наложении разности потенциалов возникает направленное движение электронов – ток.

Аналогично объясняется теплопроводность.

Таким видом связи объясняется пластичность, ковкость, металлический блеск, высокие температуры плавления и кипения.

Комплексные соединения

Комплексное соединение – это соединения более высокого порядка. Существует несколько определений.

Комплексное соединение – это соединение, у которого хотя бы одна связь обратно по донорно –акцепторному механизму.

$K_3[Fe(CN)_6]$ – комплексное соединение (кроваво-красная соль)

Любое комплексное соединение состоит из внутренней и внешней сферы, связь между которыми – ионная**!**

Внутренняя сфера заключается в квадратные скобки. В ней выделяют:

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЬ – атом или ион, вокруг которого координированы ЛИГАНДЫ – отрицательно заряженные ионы или полярные молекулы, которые координируются вокруг комплекса образователя. Число лигандов называется КООРДИНАЦИОННЫМ числом.

внеш. внутр.

K_3 [Fe (CN) $_6$]

Комплексо- лиганды координационное число
образователь

Заряд комплексообразователя:

По внешней сфере определяется заряд внутренней среды, которые представляют собой сумму зарядов комплексообразователя и всех лигандов.

$[Fe(CN)_6]^{3-}$, так как $3K^+$; $X + 6(-1) = -3$ $X=3 \Longrightarrow Fe^{3+}$

1.Комплексные соединения содержащие молекулярные лиганды, например, H_2O - аквакомплексы,

NH_3 - аммиакаты,

CO - карбонилы

2. Комплексное соединение, содержат ионные лиганды - ацидокомплексы

3. Циклические комплексные соединения

4.Многоядерные комплексные соединения

Номенклатура КС

Во внутренней сфере сначала называют заряженные лиганды, затем нейтральные молекулы. Перечисление одинаковых лигандов идёт в алфавитном порядке. При названии лигандов окончание -ид заменяется на суффикс –о-.

	название аниона	название лиганда	
OH^-	гидроксИД	гидроксО	
Cl^-	хлорИД	хлорО	
Br^-	бромИД	бромО	
CN^-	цианИД	цианО	
NH_3	-	аммин	нейтральные лиганды
H_2O	-	аква	
CO	-	карбонил	

Перед названием лиганда указывает их число, используя численные приставки.

Соединения с комплексным катионом

Сначала называют: 1) анион;
Потом: 2) число лигандов;
Затем: 3) название лигандов с –о-;
И наконец: 4) название комплексообразователя в родительном падеже и его степень окисления

$[Ni(NH_3)_4]Cl_2$- хлорид тетраамминникеля (II)
$[Cu(NH_3)_4]SO_4$ – сульфат тетраамминмеди (II)

Соединения с комплексным анионом
Вначале называется анион:

А в нем: 1) число лигандов;
2) название лигандов с суффиксом « О»- ;
3) латинское название комплексообразователя с суффиксом « АТ» и его С.О;
4) название катиона

$К_4[Fe(CN)_6]$ – гексацианоферрат (II) калия
$К_3[Al\ F_6]$ – гексафтороалюминат калия

Диссоциация комплексных соединений

Любое комплексообразование, состоящие из внутренней и внешней сферы, легко диссоциирует на них, так как связь между ними ионная.

Внутренняя сфера диссоциирует незначительно, по ступеням, число которое равно координационному числу.

Обычно пишут суммарное уравнение диссоциации внутренней сферы:

$[Be(OH)_4] \rightleftarrows Be^{2+} + 4OH^-$

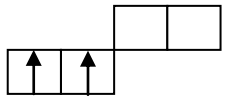
$\mathbf{K_{равновесное} = K_{дис/} = K_{нестойкости}} = \frac{[Be]\cdot[OH]^4}{[Be(OH)_4]}$

Помни! Чем меньше К $_{нестойкости}$, тем прочнее внутренняя сфера.

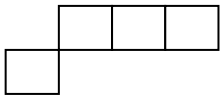
Химическая связь в комплексных соединениях

Во внутренней сфере между комплексообразователем и лигандами имеет место ковалентная связь, образованная по донорно-акцепторному механизму

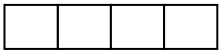
$Na_2[BeCl_4]$ $h\vartheta$
Be^0 $[He]2s^2$
Be^* $[He]2s^12p^1$ →



Be^{2+} [He] т.е n=2



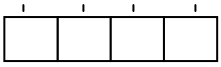
$h\vartheta$ →



Be^{2+} в sp^3 →

Be^{2+} имеет 4 орбитали разные по форме и энергии

→ Cl^- Cl^- Cl^- Cl^-



Be^{2+} в sp^3

Форма комплексного иона - тетраэдр

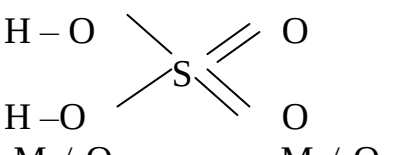
Дихлороаргенат (I) калия : $K[AgCl_2]$

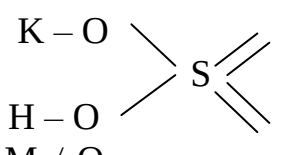
Из формулы видно координационное число =2, то есть ион серебра образовал 2 равноценные связи, имеет место sp-гибридизация иона серебра; гибридные облака образуют две σ- связи под углом равным ($\angle 180^0$)

Хлорид дихлортетрааквахрома (III): $[Cr^{3+}(H_2O)_4Cl_2]^+Cl^-$

Задача. Определить характер связи в молекуле $KHSO_4$ и тип гибридной среды.

Необходимо изобразить структурные формулы кислоты и соли:





M ≠ O M ≠ O M ≠ O M ≠ O

1)K –O 2) H - O 3)O – S (2) 4) S = O (2)

Рассчитаем разность ЭО указанных связей:

1) ЭО (О)=3,5 | Δ ЭО=2,59→ ионная
   ЭО (К)=0,91 |
2) ЭО (О)=3,5 | ΔЭО=1,4→ ковалентная полярная
   ЭО (Н)=2,1 |
3) ЭО (О)=3,5 | ΔЭО=0,9→ ковалентная полярная
   ЭО (S)=2,6 |
4) ΔЭО = 0,9→ ковалентная полярная(δ, π)

Помни! Если ΔЭО≥1,8 – связь ионная
ΔЭО=0 – ковалентная неполярная
ΔЭО<1,8 – ковалентная полярная

Если в молекуле имеется возможность между атомами образовать несколько связей, то в п.о реализуется τ-связь

!Если в молекуле хотя бы одна связь ионная, то всё соединение считается ионным**!**

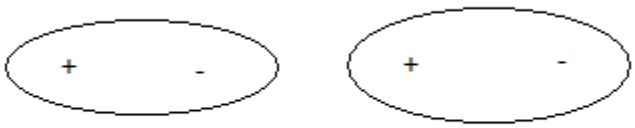
Таким образом молекула $KHSO_4$ – ионная, хорошо растворима в воде.

Межмолекулярное взаимодействие (ммв)

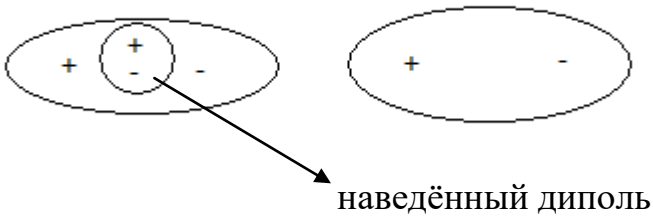
При повышении или понижении температуры имеет место притяжение между молекулами. Возникают упорядоченные структуры-жидкости и даже твёрдые вещества.

Ммв - этот термин используется для описания всех типов взаимодействия, приводящих к образованию ассоциатов с определённой структурой. Все типы ммв имеют электростатическую. природу.

1. *Ориентационное* ммв имеет место при взаимодействии ионного вещества с полярным или 2-х полярных веществ. Заключается в том, что 2-й диполь ориентируется определённым образом около первого.



2. *Индукционное* ммв заключается в наведении диполя в неполярной молекуле под действием полярной. Неполярный + и – совпадают.



наведённый диполь

3. *Дисперсное* ммв обусловлено взаимодействием мгновенных диполей, которые появляются и исчезают с частотой 10^{15} циклов\с. Используется для объяснения существования твердого и жидкого водорода. Мгновенный диполь возникает из-за флуктуации.
   $E_{ммв} = E_{ор} + E_{инд} + E_{дисп}$

Вклад каждой составляющей различен

Молекула	μ, Дебай	$E_{ор}$	$E_{инд}$	$E_{дисп}$	Z	t,C
H_2	0	0	0	1,7	1,7	-251
CH_4	0	0	0	17,6	17,6	-161
H_2O	1,84	36,3	1,9	8,8	47,0	100

Эти эффекты следует учитывать для объяснения связей в молекулярных кристаллах.

Ммв также называют силами Ван дер Ваальса.

$E_{ммв} \approx$ в 100 раз слабее ковалентной связи и в 10 раз слабее водородной..

ТЕМА 4. ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Понятие системы, классификация, параметры, функции состояния системы.

U – внутренняя энергия

H – энтальпия

S – энтропия

G – энергия Гиббса

“Предмет химии не есть одно изучение состава тел, а главным образом изучение превращений. Самый состав есть только результат превращений.” - Д. И. Менделеев

***Термодинамика -* это наука о превращениях одних видов энергии в другие.**

Термодинамика возникла как теория паровых машин, где теплота превращается в работу. В своем развитии пришла к некоторым обобщениям – *началам.*

Выделяют 2 – 3 начала термодинамики. Остальное – следствия из этих законов.

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ

Система – это тело или группа тел, объектов природы, отдельных от других реальной или воображаемой ограниченной поверхностью.

Объекты, не входящие в систему, называется **СРЕДОЙ**.

Классификация систем

I. По характеру обмена с окружающей средой.

Вид системы	Отношения с окружающей средой	ΔE, Δm
Изолированные	Нет обмена энергией, нет обмена веществ	ΔE = 0 Δm = 0
Закрытые	Есть обмен энергией, нет обмена веществом	ΔE ≠ 0 Δm = 0
Открытые	Есть обмен энергией, есть обмен веществом	ΔE ≠ 0 Δm ≠ 0

Все живые организмы – открытые системы.

II.По количеству фаз.

ФАЗА – это часть системы, обладающая во всех точках одинаковыми химическими и физическими свойствами. Различают:

1)гомогенные (состоит из одной фазы): $2H_{2(г)} + O_{2(г)} \rightarrow 2H_2O_{(г)}$

2)гетерогенные (состоит из 2 или более фаз): $4Fe_{(т)} + 3O_{2(г)} + 2H_2O_{(ж)} \rightarrow 4FeOOH$

т.ржавчина

свойства систем можно разделить по характеру их зависимости от количества вещества. Эти характеристики называют *параметрами.* Различают:

1) экстенсивные (суммируются при соединении: длина, объем, масса);

2) интенсивные (не зависят от массы: T, p, вязкость).

Термодинамические переменные, количественно характеризующие состояние системы: T, V, p, m – *параметры состояния системы.*

Переход системы из одного состояния в другое называется **ПРОЦЕССОМ**

Классификация процессов

I.По тепловому эффекту:

1) экзотермические (с выделением тепла);

2) эндотермические (с поглощением тепла).

Химическое уравнение с указанием теплового эффекта называется *термохимическим.*

$Zn_{(т)} + H_2SO_{4(ж)} \rightarrow ZnSO_{4(ж)} \uparrow H_{2(г)} + 165{,}7$ *кДж*

тепловая энергия, выделяется в ходе реакции (Q)

Такая запись в последнее время используется мало.

II. По неменяющемуся параметру:

1) если V – const, то изохорный;

2) если p – const, то изобарный;

3) если T – const, то изотермический.

Совокупность всех химических и физических свойств характеризует состояние системы.

К функциям состояния системы относят: U, H, S, G

Обмен энергией может осуществляется в виде А или Q

Если А совершенно против внешних сил, она считается положительной.

Q и А характеризуют 2 формы передачи энергии. Они **не являются функциями состояния.**

Q (полная энергия системы) равна полной энергии всех видов движения молекул и атомов.

Q не может быть измерена. Можно определить ΔQ при взаимодействии с окружающей средой.

Q – мера энергии, передаваемая от одного, более нагретого, тела к менее нагретому. Передача осуществляется за счет ΔТ.

А – мера энергии, передаваемая за счет перемещения масс.

При изохорном процессе тепловой эффект Q_V= -ΔU (изменению внутренней энергии); при изобарном: Q_P =ΔH (изменению энтальпии); Q_T = A

Известно, что $Q_V > Q_P$

$$-\Delta U = \Delta H + A$$

$Q_v = Q_p + A$

Таким образом Н имеет размерность энергии.

Количество тепла, переданного системе при изобарном процессе, расходуется на совершении работы и увеличении U, то есть сумма внутренней энергии и работы получаешь название *энтальпия.*

$H = \Delta U + A$

Для экзотермической реакции: ΔH < 0

Для эндотермической: ΔH > 0.

Если вещества и продукты в **стандартных условиях (Т=298 К (25^0С) р = 101,3 кПа = 1атм),** то Н называется ***стандартной (ΔH^0_{298}),*** [ΔH] = кДж/моль

Значение стандартных ΔH приведены в таблице.

$\Delta H_{обр.}$ – тепловой эффект 1 моль вещества в стандартных условиях при образовании его из простых веществ.

В основе термохимических расчетов лежит **закон Гесса: ”Тепловой эффект не зависит от промежуточных стадий, от пути процесса, а определяется только начальными и конечными состояниями системы.”**

Для термодинамических расчетов имеет значение **следствие из закона Гесса: тепловой эффект реакции равен разности между суммой энтальпии образовании продуктов, предварительно умноженных на соответствующие коэффициенты, и суммой энтальпий исходных веществ с учетом вклада каждого стехиометрических коэффициента.**

$aA + bB \rightarrow cC + dD$

исходные вещества (реагенты) **продукты**

$$\Delta H^0_{\text{х.р}} = \sum U_j \, \Delta H^0_{\text{продукта}} - \sum U_i \Delta H^0_{\text{исходное}} \,,$$

$$\Delta H^0_{298(\text{простого вещества})} = 0$$

Решение задач осуществляется, используя алгоритм:

1) выписать уравнение;
2) выписать U = стехиометрическим коэффициентам;
3) выписать значение ΔH из таблицы;
4) расчитать $\Delta H_{\text{х.р}}$

Задача 1. Определить ΔH реакции каталитического окисления аммиака.

Решение:

$$4NH_{3(Г)} + 5O_{2(Г)} \rightarrow 4NO_{(Г)} + 6H_2O_{(Г)}$$

U	*4*	*5*	*4*	*6*	*[моль]*
ΔH^0_{298}	*-46,9*	*0*	*90,37*	*-241,82*	*[кДж/моль]*

$\Delta H_{\text{х.р}}$ = *[4*90,25+6*(-241,82)] – [4*(-46,9)+5*0] = -904 кДж*

Если ΔH<0, то соединение более устойчивое, чем электролиты, из которых оно образовалось.

С помощью закона Гесса можно определить величины тепловых эффектов, которые невозможно определить экспериментально.

Возможным положением, вытекающим из закона Гесса, является то, что тепловой эффект разложения точно равен и противоположен по знаку тепловому эффекту образования (**закон Лавуазье- Лапласа**)

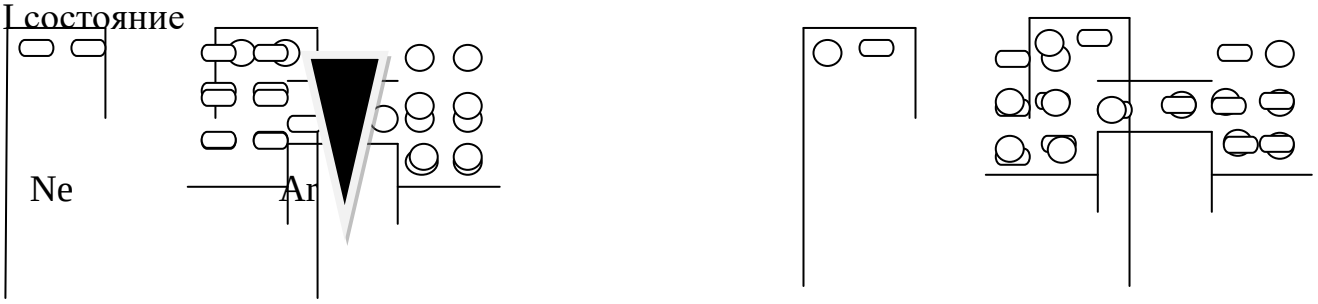
Первое начало термодинамики устанавливает эквивалентность при превращениях различных форм энергий, однако не показывает, в каком направлении и до какого предела протекает процесс.

Долгое время считалось, что реакции самопроизвольно могут протекать только экзотермические процессы, однако испарение, растворение нитратов и тому подобное, является эндотермическим, тоже могут протекать самопроизвольно.

Должна быть функция состояния, которая характеризовала бы возможность самопроизвольного протекания процесса. **Это *энтропия (S).* Введена в 1865 году Клаузисом.**

Рассмотрим два сосуда, содержащих инертные газы: Ne и Ar. Они не взаимодействуют друг с другом.

I состояние



Если соединить оба сосуда, то газы перемешаются.

Процесс смешения не сопровождается тепловым эффектом. Самопроизвольное разделение газов невозможно ⟹ II состояние термодинамики более вероятно.

Опыт свидетельствует, что системы способны изменяться при отсутствии энергетических стимулов, если они могут перейти в состояние с большей вероятностью.

Термодинамическая вероятность – это число способов, которыми достигается данное состояние или число микросостояний, отвечающих данному макросостоянию.

При выбрасывании кубиков (игре в кости) вероятность выпадения 7 отлично от вероятности выпадения 2 или 12 в 6 раз: 1и 6; 6 и 1;

2 и 5; 5 и 2;

3 и 4; 4 и 3.

Для больших множеств вероятность их термодинамических состояний всегда гигантское число. Их неудобно измерять или вычислять. Поэтому, вместо величины термодинамической вероятности используется значение *энтропии,* которое пропорциональны *ln* вероятности (W):

$$S = R \ln W$$

В расчете на 1 моль частиц S описывается уравнением Больцмана – Планка.

Вывод: энтропия – мера вероятности состояния: чем труднее порядок, тем труднее его реализовать.

S увеличивается с ростом беспорядка.

S зависит от t, p и агрегатного состояния.

Газы – носители S, то есть чем больше число молей газов образуется, тем ярче выражено увеличение S.

Второе начало термодинамики: в изолированной системе S самопроизвольного процесса растет.

Третье начало термодинамики: S идеального кристалла при T = 0 равна 0.

Процессы с изменением энтропии

Увеличение S	Уменьшение S
Увеличенный беспорядок; процессы расширения газов; фазовые переходы: - Т → Ж - Ж → Т Растворение кристаллов. Система переходит в менее упорядоченное состояние	уменьшенный беспорядок; процессы сжатия газов; фразовые переходы: - Г ⟶ Ж (конденсация); - Г ⟶ Т (сублимация); Система переходит в более упорядоченное состояние

Наименьшими значениями S обладают твердые кристаллические вещества. Стандартная S^0 простых веществ ≠0, то есть III закон термодинамики свиде-

тельствует о возможности устанавления S простых веществ. Поэтому перед значком стандартной S не ставят значок Δ:

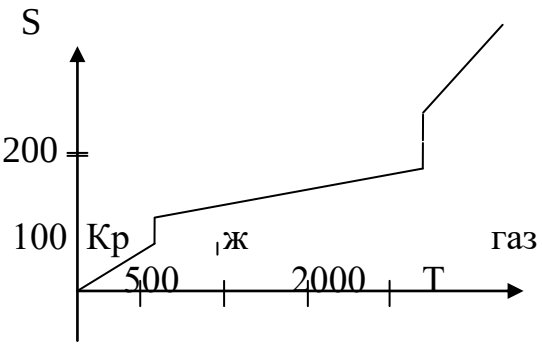
ΔH^0_{298}, но S^0_{298}

Стандартная S 1 моль вещества в его стандартном состоянии - S^0_{298}. S = Дж/(К·моль)

К S, как функции состояния, применимо **следствие** из закона Гесса:

$$\Delta S_{x.p} = \sum \upsilon_j S^0_{продукта} - \sum \upsilon_j S^0_{исх.}$$

Рассмотрим график изменения S при фазовых переходах.



При фазовых переходах наблюдаем резкое изменение Т. При ↑Т происходит ↑ S из-за ↑ сил колебания атомов.

При достижении $T = T_{плавления}$ происходит увеличение S на $\Delta S_{плавления}$, так как резко увеличивается хаотичность системы.

Задача 2. Рассчитать стандартное значение S вещества Fe_2O_3 для реакции:

$$4FeO_{(т)} + O_{2(г)} \rightarrow 2\,Fe_2O_{3(т)}$$

Решение: [моль] υ 4 1 2

[Дж/(к*моль)] S^0 57 205 x [Дж/(к·моль)]

$$\Delta S_{x.p} = \sum \upsilon_j S^0_{продукта} - \sum \upsilon_j S_{реагирования} = 2\,S^0_{(Fe_2O_3)} - [4 * 57 + 1 * 205]$$

$\Delta S_{x.p}$=-259 Дж/К $\Rightarrow S^0_{(Fe_2O_3)}$ = 86,5 Дж/(К·моль)

Задача 3. Выскажите предположение о характере изменения S в следующих реакциях:

а) $2H_{2(г)} + O_{2(г)} \rightarrow 2H_2O_{(г)}$

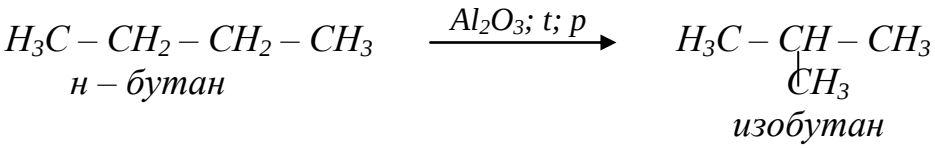
б) $2KClO_{3(т)} \rightarrow 2KCl_{(т)} + 3O_{2(г)}$

Решение:

а)S уменьшится, так как число молей в ходе реакции уменьшается

б)S увеличивается, так как в ходе реакции появляется газовое вещество

изменение S определяется не только изменением количества вещества, например, в реакции изомеризации бутана нет изменения (ΔU=0)



изобутан имеет более упорядоченную структуру, поэтому S уменьшается

Изобарно – изотермический потенциал (ИИП) или энергия Гиббса

Большинство химических реакции протекает в изолированных системах, поэтому необходимо учитывать и ΔH, и ΔS. Чтобы их сопоставить, нужно перейти к одинаковым единицам.

Принято считать, ΔH – энтальпийный фактор

T ΔS – энтропийный фактор

Функция, связывающая оба фактора, называется энергией Гиббса или изобарно – изотермический потенциал.

$\Delta G_{x.p} = \Delta H_{x.p} \cdot 10^3 - T\,\Delta S_{x.p}$ - объединенный закон

Изменение энергии Гиббса системы при образовании 1 моль вещества при стандартных условиях называется стандартной энергией Гиббса.

ΔG^0_{298} – эти данные приведены в таблице 11.

ΔG является функцией состояния. К ней применимо **следствие** из закона Гесса:

$$\Delta G_{\text{х.р}} = \sum U_j \Delta G_{\text{продукта}} - \sum U_j \Delta G_{\text{исходного}}$$

ПОМНИ ! ***ΔG* – критерий самопроизвольного протекания процесса.**

Если *ΔG<0*, то самопроизвольно протекает прямая реакция,

ΔG=0 – состояние химического равновесия,

ΔG>0, то возможна обратная реакция, прямая самопроизвольно не пойдет.

Большое отрицательное значение *ΔG* свидетельствует, что система обладает высокой реакционной способностью.

Рассмотрим соотношение между *ΔH* и *TΔS* для произвольного протекания процессов.

ΔH	ΔS	ΔG
ΔH<0	ΔS>0	ΔG<0 – всегда экзотермический
ΔH>0	ΔS<0	ΔG>0 – всегда идет обратная реакция
ΔH<0	ΔS<0	ΔG<0, если ΔH > TΔS , то есть реакция прямая;

возможна при низких температурах

ΔH>0 ΔS>0 ΔG<0, если высокая температура

Ранее было отмечено, если *ΔG=0*, наступает состояние равновесия. Объединенный закон дает возможность рассчитать $T_{равновесия}$

$\Delta G_{x.p.} = \Delta H_{x.p.} \cdot 10^3 - T\Delta S_{x.p.}$

$$T_{равновесия} = \frac{\Delta H \cdot 10^3}{\Delta S}$$

Зависимость между ИИП и const равновесия реакции имеет вид:

$$\Delta G_{x.p} = -R\,T \ln K_p$$

Если подставить коэффициент перехода от ln к lg, то ln = 2,3 lg, R = 8,31. Тогда получим:

$$\Delta G_{x.p} = -19{,}15\,T \lg K_p$$

Задача 4. Определить K_p при T = 400 К для реакции:

$N_2O_{4(г)} \rightarrow 2NO_{2(г)}$

Решение: U	1	2	[моль]
ΔH	9.66	33.5	[кДж/моль]
ΔS	304.3	240.45	[Дж/(К*моль)]

Рассчитаем *ΔH* и *ΔS* в ходе этой реакции:

*ΔH = 2*33,5 – 9,66 = 57,34 К Дж*

*ΔS = 2*240,45 – 304,3 = 176,6 Дж/К*

Для T = 400К имеем:

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 57{,}34 * 10^3 - 400 * 176{,}6 = -13{,}3$ *к Дж*

$$lg\ Кр = \frac{\Delta G}{-19{,}15T} = \frac{13{,}3 * 10^3}{19{,}15 * 400} = 1{,}74 \Longrightarrow К_р = 10^{1{,}74} = 54{,}3$$

Задача 5. Возможно ли осуществить восстановления железа по реакции при стандартных условиях:

$Fe_2O_{3(т)} + 3H_{2(г)} \rightarrow 2Fe_{(т)} + 3H_2O_{(г)}$

Решение: υ	1	3	2	3	[моль]
ΔH^0_{298}	-822	0	0	-285,8	[к Дж/моль]
S^0_{298}	87	103,5	2,27	70,1	[Дж/(К*моль)]

$\Delta H_{x.p} = 3*(-285{,}8) + 822 = -35{,}4$ *к Дж*

$\Delta S_{x.p} = [2*2{,}27 + 3*70{,}1] - [87 + 3*130.5] = 213.8$ *Дж/к*

$\Delta G_{x.p} = -35{,}4*10^3 - 298*213{,}8 = 28{,}34$ *к Дж*

ΔG>0 $\Longrightarrow$ данный процесс при стандартных условиях невозможен.

ТЕМА 5. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Кинетика – это раздел химии, изучающий скорости химических реакций.

Термодинамика решила принципиальную возможность (невозможность) протекания реакций. В числе факторов не было времени. Например, для реакции $C_{(т)} + O_2 \rightarrow CO_2 < 0$

Однако при обычных условиях графитовый стержень карандаша не загорается. Это значит, что необходимо учитывать и другие факторы, чтобы характеризовать объем протекания процессов.

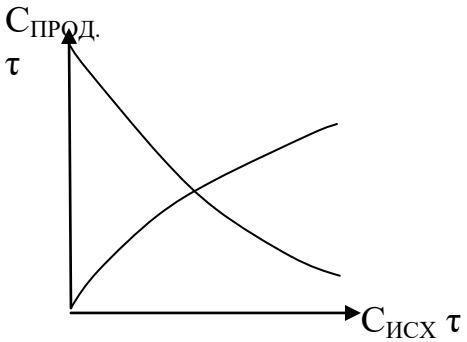
Скорость$_{х.р}$ – это изменение концентрации (с) реагирующих веществ в единицу времени (для гомогенных процессов) и на единицу поверхности (для гетерогенных). Безразлично, по какому веществу измерять скорость$_{х.р}$, так как измеренные по разным веществам они будут соотноситься в эквивалентных количества. Любую реакцию можно представить в общем виде:

$aA + bB \rightarrow cC + dD$

исходные вещества (реагенты) — продукты

Рассмотрим изменение с числа А или В (исходных веществ)

Скорость изменения С продуктов:



Существует понятие мгновенной скорости, то есть скорость в данной момент:

$$U_{мгн} = \pm \ell im_{\Delta\tau \to 0} \frac{\Delta C}{\Delta \tau} = \pm \frac{dc}{d\tau}$$

Факторы, влияющие на скорость$_{х.р}$:

1) природа реагирующих веществ;
2) С;
3) Т;
4) kat;
5) поверхность соприкосновения фаз (только для гетерогенных процессов).

1) Влияние природы вещества на скорость$_{х.р}$

$H_2 + F_2 \rightarrow 2HF$ – *взрыв в темноте*

$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$ – *взрыв на свету*

$H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$ – *при нагревании*

$H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$ – *классическая обратимая реакция*

Одно и то же вещество H_2 реагирует с аналогами, а скорость$_{х.р}$ резко отличается, так как природа галогенов сказывается на скорость$_{х.р}$

$Zn + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2\uparrow$ - *бурно выделяется*

$Zn + 2CH_3COOH \rightarrow Zn(CH_3COO)_2 + H_2\uparrow$ - *медленно выделяется*

Природа кислоты обуславливает разную скорость $_{х.р}$:

H_2SO_4 – сильная кислота;

CH_3COOH(уксусная) – слабая кислота.

2) <u>Влияние концентрации</u>

Закон Гульдберга: “Скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению С реагирующих веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам (в простейших случаях)” – ЗДМ

Для реакции окисления $2\,NO + O_2 \rightarrow 2\,NO_2$

$Скорость_{х.р} = K \cdot C^{2}_{(NO)} \cdot C_{(O_2)}$ – кинетическое уравнение реакции, где К – const

2,1 – частные порядки реакции, (2+1) – n – общий

<u>Физический смысл К.</u> К – это скорость$_{.р}$, если $С_{реагируемых\ веществ} = 1$ моль/л

К зависит от Т, природы вещества и катализатора

Различают несколько <u>кинетических классификаций реакции.</u>

I. Бывают реакции О-го I-го, II-го, III-го порядка. Бывает дробный порядок. Порядок устанавливают экспериментально.

Примеры реакции различного порядка:

$\pm \frac{dc}{d\tau} = K$ – реакция 0-го порядка;

$\pm \frac{dc}{d\tau} = K \cdot C$ – реакция I-го порядка;

$\pm \frac{dc}{d\tau} = K \cdot C_1 \cdot C_2$

$\pm \frac{dc}{d\tau} = K \cdot C^2$

} реакция II-го порядка

II. По молекулярности.

Молекулярность определяется числом молекул, <u>одновременным</u> столкновением которых осуществляется реакция.

Различают:

1) мономолекулярные реакции: $I_2 \rightleftarrows 2I$

2) димолекулярные: $H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI$

3) тримолекулярные: $2NO + O_2 \rightarrow 2\,NO_2$

Даже столкновение трех молекул маловероятно, поэтому молекулярность выше трех не бывает.

Если в уравнении большие коэффициенты, это значит, что реакция идет по сложному пути.

В простейших случаях молекулярность совпадает с порядком. Это характерно для одностадийных реакций.

Следующим образом, что в качестве критерия скорости$_{х.р}$ иногда используют период полураспада ($I_{1/2}$), равный времени, в течении которого С реагентов уменьшается в 2 раза по сравнению с начальной.

Задача 1. Как изменится скорость$_{х.р}$ окисления NO, если р увеличится в 3 раза?

$2NO + O_2 \rightarrow 2\,NO_2$

$Скорость_{х.р} = КС^2_{(NO)} * c_{O_2}$

При увеличении р в 3 раза Vуменьшается ⇒ С увеличивается в 3 раза

$Скорость_{х.р} = К(3С_{(NO)})^2 * 3С_{(O_2)} = 27\ К\ С^2_{(NO)} * С_{(O_2)}$

$$\frac{\text{скорость}_{х.р}}{\text{скорость}_{х.р}} = 27$$

Ответ: скорость$_{х.р}$ увеличится в 27 раз

3) Влияние температуры

Естественно, что с увеличением Т скорость$_{х.р}$ увеличится, так как движение молекул становится более интенсивным, соударение чаще ⇒ скорость$_{х.р}$ увеличивается.

Однако было замечено и выведено правило, выражающее приближенную зависимость скорости от Т (**правило Вант Гоффа**) при увеличении Т на каждые 10^0 скорость$_{х.р}$ увеличивается в 2-4 раза (то есть γ=2-4)

$$U_{t_2} = U_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

, где γ – температурный коэффициент реакции, показывающий, как изменится скорость$_{х.р}$ при изменении t только на 10^0

Отметим, что для биологических объектов γ значит больше (γ =4-8)

Задача 2.

Дано:

$t_1=240^0$

$t_2=280^0$

γ =2

$\frac{\text{скорость } t_2}{\text{скорость } t_1}$?

Решение:

$$\frac{\text{скорость } t_2}{\text{скорость } t_1} = \gamma^{\frac{\Delta t}{10}} = 2^4 = 16$$

Ответ: скорость$_{х.р}$ увеличивается в 16 раз

Установлено, что в 1 см^3 газа происходит 10^{28} столкновений. Если бы каждое столкновение приводило к химическому взаимодействию, то все реакции шли бы мгновенно (взрыв).

Очевидно, НЕ КАЖДОЕ столкновение завершается взаимодействием. Аррениус установил закон зависимости скорость$_{х.р}$ от Т при с=1 моль/л.

$$K = Z \cdot p \cdot e^{-\frac{Ea}{Rt}}$$, где К – const $\upsilon_{х.р}$

Z – число столкновений; p – стерический фактор, учитывающий благоприятную ориентацию молекул ($p=10^{-1}$- 10^{-9}); e – основание ln; Ea – энергия активации; R – газовая постоянная; T – температура.

Аррениус ввел понятие “активных молекул”,то есть обладающих избыточной энергией по сравнению со средней энергией остальных молекул.

E_a – энергия активации, то есть **ИЗБЫТОЧНАЯ** энергия.

Только столкновение активных молекул, обладающих E_a, заканчивается взаимодействием.

На вершине барьера образуется пере ходный комплекс: старые связи растягиваются и начинают намечаться новые.

Даже незначительное снижение E_a увеличивает скорость.

4) Влияние катализатора

Процесс с участием катализатора называется катализом

Катализатор – это вещество, меняющее $U_{х.р}$, но в конце процесса остающееся неизменным.

Различный гомогенный и гетерогенный характер.

$2SO_{2(г)} + O_{2(г)}$ $(NO_{(г)})$ $\longrightarrow$ $2SO_3$ - гомогенный катализ

$N_{2(Г)} + 3H_{2(Г)}$ $(Fe_{(Т)})$ $\longrightarrow$ $2NH_3$ – гетерогенный катализ

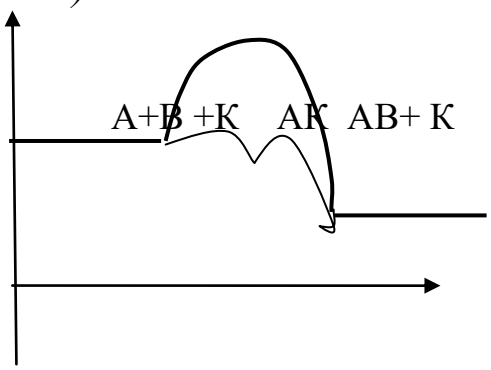
В настоящее время существует теория гомогенного катализа, согласно которой катализатор образует промежуточный продукт с одним из реагирущих веществ, которое затем реагирует с другим реагентом.

Например, $A + B \rightarrow AB$ (реакция протекает медленно)

При применении катализатора:

1) $A + K \rightarrow AK$

2) $AK + B \rightarrow AB + K$



Гетерогенный катализ

Существует несколько теорий, но главным во всех теориях выделяется 5 стадий, характерных для этого катализа:

1) подвод вещества к поверхности катализатора;
2) сорбция вещества на поверхности катализатора;
3) реакция между веществами на активных центрах катализатора;
4) десорбция продукта с поверхности;
5) отвод продукта от катализатора вглубь.

Уравнение для скорости в случае гетерогенных процессов включает в себя величину поверхности соприкосновения между фазами.

$\upsilon = K \cdot C \cdot S$, где S – поверхность соприкосновения реагирующих фаз.

$Si + O_2 \longrightarrow SiO_2$ $\qquad\qquad$ $\upsilon = K \cdot C_{(O_2)} \cdot S$

Вещества, ослабляющие действие катализатора, называется каталическими ядрами.

Вещества, уменьшающие $U_{x.p}$, называется ингибиторами.

Классификация реакций

1) Последовательные – это реакции с промежуточными стадиями.

Например, $2A + 3B \longrightarrow A_2B_3$ (реакция протекает через ряд стадий)

Пример: 1) $A + B \longrightarrow AB$

2) $AB + A \longrightarrow A_2B$

3) $A_2B + 2B \longrightarrow A_2B_3$

Причем каждая последующая стадия протекает после предыдущей.

Каждая стадия имеет свою скорость.

Скорость медленной стадии определяет скорость всего процесса.

Медленная стадия называется **ЛИМИТИРУЮЩЕЙ** (принцип бутылочного горлышка).

2) Параллельные – это процессы, которые способны протекать в двух или более направлениях.

$A + B \begin{cases} \longrightarrow C \\ \longrightarrow D \end{cases}$

Скорости$_{x.p}$ рассчитываются по каждому процессу и суммируются.

3) Сопряженные: с одним и тем же реагентом одновременно взаимодействует 2 или более веществ.

$A \rightarrow B$ $\qquad$ AB

$A \rightarrow C$ $\qquad$ AC

4) Колебательные: в них имеет место колебание концентрации некоторых промежуточных соединений и соответственно колебания скорости.

5) Цепные: для них характерны следующие стадии:

а) зарождение цепи;
б) развитие цепи;
в) обрыв цепи.

а) имеет место образование радикалов – частиц с неспаренным электроном, которые чрезвычайно реакционно-способны. Они изображены символом элемента с точкой.

Например, для реакции $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$

$Cl_2 \rightarrow 2Cl$

E_a цепной реакции много меньше E_a обычной реакции, что естественно сказывается на скорости.

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Ранее было отмечено, что $\Delta G_{x.p}$ при равновесии = 0

Состояние равновесия наблюдается у обратимых реакций, то есть тех, которые могут идти как в прямом, так и в обратном.

К необратимым реакциям относятся:

1) с образованием осадка;
2) с выделением газа;
3) с образованием слабого электролита(например, H_2O);
4) с большим тепловым эффектом(Q_{max})

Состояние равновесия наблюдается когда $\overrightarrow{\upsilon} = \overleftarrow{\upsilon}$

Свойства состояния равновесия:

1) $\overrightarrow{\upsilon} = \overleftarrow{\upsilon}$;
2) $\Delta G = 0$;
3) Равновесие достигается с любой стороны;
4) Равновесие динамично; с наступлением равновесия процесс не останавливается.

С веществ в состоянии равновесия называется рановесными и обозначается: [ ].

Для реакции $aA + вB \rightarrow cC + dD$

$[A] = C_{исх(A)} - C_{пр(A)}$
$[B] = C_{исх(B)} - C_{пр(B)}$
} равновесные концентрации исходных веществ.

Равновесные $C_{продуктов}$ – это то, что образовалось к моменту наступления равновесия.

$[C] = C_{обр(c)}$

$[D] = C_{обр(D)}$

Величина $C_{обр}$ зависит от соотношения коэффициентов в уравнении перед соответствующими веществами.

Часто **закон Гульдберга и Вааге** называют основным законом химической кинетики или **законом действующих масс (ЗДМ).**

Кроме этого, ЗДМ называют выражением const равновесия реакции.

Выведем это выражение:

aA + вB ⇄ cC + dD

$\upsilon_{пр} = K \cdot C_A^a \cdot C_B^b$ — кинетическое уравнение прямой реакции

$\upsilon_{обр} = K \cdot C_C^c \cdot C_D^d$ — кинетическое уравнение обратной реакции

При равновесии $\upsilon_{пр} = \upsilon_{обр}$

$K_1 [A]^a [B]^b = K_2 [C]^c [D]^d$

$$K_{равновесия} = \frac{K_2}{K_1} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$ - const равновесия

$$K_p = \frac{\text{произведение } C_{продуктов} \text{ в степ.} = \text{стех. коэффициентам}}{\text{произведение } C_{исходных\ веществ} \text{ в степ.} = \text{стех. коэффициентам}}.$$

Диссоциация – обратимый процесс

$NH_4OH \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$

$К_Д = К_Р = \frac{[NH_4^+]*[OH^-]}{NH_4OH} = 10^{-5} = \frac{1}{10^5}$

Если $К_р > 1$, то преобладает прямая реакция;

Если $К_р < 1$, то преобладает обратная реакция.

Влияние $К_р$ зависит только от двух факторов: от природы вещества и Т.

Для экзотермической реакции: с увеличением Т $К_р$ уменьшается;

Для эндотермическои: с увеличением Т $К_р$ увеличивается.

Решение задач на исходные и равновесные концентрации

Задача 1. В процессе окисления SO_2 в SO_3 после того, как прореагировало 20% вещества SO_2 установилось равновесие. Определить равновесные с, если известно, что $C_{(SO_2)\ исх.}$=6 моль/л, $C_{(O_2)\ исх.}$= 4 моль/л.

Дано:
$C_{(SO_2)\ исх.}$=6 моль/л.
$C_{(O_2)\ исх.}$= 4 моль/л.
$W_{(SO_2)}$ = 20%

$[SO_2]$-? $[SO_3]$-?
$[O_2]$-?

Решение:

$2SO_2 + O_2 \rightarrow 2\ SO_3$

$[SO_2] = C_{(SO_2)\ исх.} - C_{(SO_2)\ пр.}$

По условию прореагировало 20%, т.е. $C_{(SO_2)\ пр.}$ =

$= C_{исх.} \cdot \frac{W}{100} = 6 \cdot 0{,}2 = 1{,}2$ моль/л

$[O_2] = C_{(O_2)\ исх.} - C_{(SO_2)\ пр.}$

$C_{(O_2)}$ определим по ур-ю реакции, сопоставив коэф-ты перед O_2 и SO_2:

$$\frac{\upsilon(O_2)}{\upsilon(SO_2)}=\frac{1}{2} => \quad \upsilon(O_2)=\frac{1}{2}\,\upsilon(SO_2)$$

$C_{(O_2)\ пр.}=\frac{1}{2}\ C_{(SO_2)\ пр.}=\frac{1}{2}\cdot 1{,}2=0{,}6$ моль/л

Тогда $[O_2]= C_{(O_2)\ исх.} - C_{(O_2)\ пр.}$ = 4-0,6=3,4 моль/л

$[SO_3]= C_{(SO_3)\ обр.}$

По аналогич. с вышеприведенным

$C_{(SO_3)\ обр.}=\frac{2}{2}\ C_{(SO_2)\ пр.}$=1,2 моль/л

Такие задачи обычно решают табличным способом.

Решение через таблицу:

Компоненты	$C_{исх.}$	$2SO_2 + O_2 = 2\ SO_3$ $C_{пр.\upsilon}$ 2 1 2	[ ]
SO_2 O_2 SO_3	6 моль/л 4 моль/л	20%,т.е. $C_{(SO_2)\ пр.}=6\cdot 0{,}2=1{,}2$ $C_{(O_2)\ пр.}=\frac{1}{2}\ C_{(SO_2)\ пр.}=\frac{1}{2}$ $\cdot 1{,}2=0{,}6$ $C_{(SO_3)\ обр.}= C_{(SO_2)\ пр.}=1{,}2$	$[SO_2]=C_{исх.}-C_{пр.}=6-1{,}2=4{,}8$ $[O_2]= C_{исх.}-C_{пр.}=4-0{,}6=3{,}4$ $[SO_3]=1{,}2$

Задача 2. Для реакции синтеза аммиака известно, что установилось равновесие при следующих с: $[N_2]$=4 моль/л, $[H_2]$= 4 моль/л, $[NH_3]$=12 моль/л. Определить исх. С и N_2 и H_2.

Компоненты	$C_{исх.}$	$N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ $C_{пр.\upsilon}$ 1 3 2	[ ]
N_2 H_2 NH_3	$C\leftrightarrow=[\ ]+ C_{пр.}=4+6=10$ $C_{исх.}=[\ ]+ C_{пр.}=4+18=22$	$C_{(N_2)\ пр.}=\frac{1}{2}C_{(NH_3)\ пр.}=\frac{1}{12}$ $\cdot 12=6$ $C(H_2)_{\ пр.}=\frac{3}{2}C_{обр.(NH_3)}=\frac{3}{2}$ $\cdot 12=18$ $*\ 12$	4 4 $\leftarrow 12$

$*$ - по в-ву NH_3 определим $C_{пр.}$ для N_2 и $C_{пр.}$ для H_2; $[NH_3]= C_{обр.(NH_3)}$=12

Задача 3. Известно, что для процесса восстановления железа и оксида железа (III), с помощью оксида углерода (II) $К_р$=0,5. $C_{исх.}$ были равны: для CO = 0,1 моль/л, CO_2 = 0,01 моль/л. Определить равновесные С.

Решение:

Ком-ты	$C_{исх.}$	$FeO+CO\rightarrow Fe+CO_2$ $C_{пр.\upsilon}$ 1 1	[ ]

CO CO_2	0,1 моль/л 0,01 моль/л	*	X X	0,1-x 0,01+x

Запишем: $К_р = \frac{[CO_2]}{[CO]}$

Известно, что $С_{тв}$ веществ в выражение $К_р$ не входят, т.к. их С почти всегда = 0

∗- известно, что в ходе реакции $С_{исх.}\downarrow$, $С_{прод.}\uparrow$.

Пусть $С_{пр.(CO)}$= X, тогда и $С_{обр.(CO_2)}$ = X

$0,5=\frac{0,01+x}{0,1-x}$ - решение полученного уравнения позволяет определить [ ]

$[CO_2]$= 0,0366 моль/л

$[CO]$= 0,0734 моль/л

Смещение химического равновесия

Определяется принципом **Ле Шателье:** е***сли на систему, находящуюся в равновесии, подействовать извне, то равновесие смещается в сторону той реакции, которая ослабляет оказываемое воздействие.***

1) Влияние С

Легко увидеть изменение в опыте взаимодействия хлорида железа (III) с роданидом аммония $\mathbf{FeCl_3 + 3NH_4CNS \rightarrow Fe(CNS)_3 + 3NH_4Cl}$

бл-жёлт бесцвет кроваво-красн бесцветн

а) ↑ С ($FeCl_3$), окраска ↑, →

$С_{исх.в-в}$ смещает равновесие в сторону продуктов реакции

б) ↑ С (NH_4CNS), окраска ↑,→

в) ↑ С (NH_4Cl), окраска ↓, ←

При увеличении $С_{прод.}$ равновесие смещается в сторону исходных веществ.

2) Влияние Т

$A+B \rightleftarrows AB$ $\Delta H< 0$, термодинамич. запись	экзотермическая
$A+B \rightleftarrows AB + Q$ – термохимич. запись	реакция

↑ Т благоприятствует экзотермической реакции

ТЕМА 6. РАСТВОРЫ. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Идеальные растворы

ИР – это растворы, в которых нет взаимодействия между компонентами.К ИР приближаются очень разбавленные. Для них ΔH=0, ΔV=0, а ΔG<0, т.к. S↑. Свойства идеальных жидких растворов аналогичны свойствам газовых смесей.

При смешении двух или более компонентов происходит образование новых соединений, если имеет место химическое взаимодействие, или если образуются смеси.

Менделеев первый выдвинул теорию о том что раствором называется устойчивая гомогенная система, состоящая из двух или более компонентов.

В ней различают дисперсную фазу и дисперсную среду .

Классификация растворов

1. По размеру частиц или по степени дисперсности. Различают: грубодисперсные (размер частиц > 100 нм). И коллоидные.

Среди них: а)эмульсии;
б) аэрозоли;
в) суспензии;

Дисперсная среда	Распределяемое вещество	Условные обозначения	Примеры гетерогенных систем
Т	Т Ж Г	Т-Т Ж-Т Г-Т	Минералы, бетон, композиционные мат. Почвы, грунты, капиллярные системы Катализаторы в газовых системах
Ж	Т Ж	Т-Ж Ж-Ж	Суспензии, пасты, пульпа, илы Эмульсии, пены, нефть, молоко
Г	Т Ж	Т-Г Ж-Г	аэрозоли, пыль, дым аэрозоли, туман

В основном занимаемся изучением растворов молекулярной и ионной степени дисперсности. Их называют истинными растворами.

2. По агрегатному состоянию:

Т-сплавы; Ж- $CuSO_4$ в воде; Г-воздух

3. По содержанию растворенного вещества

1) Концентрированные и разбавленные

2) Насыщенные (дальнейшего растворения не происходит), ненасыщенные и пересыщенные (неустойчивые системы).

4. По растворимости

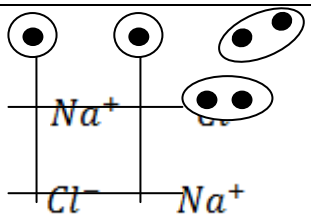
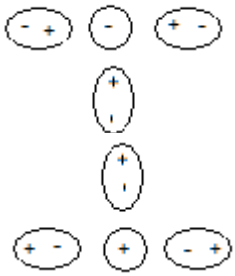
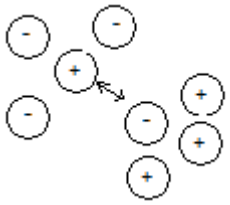
1) Хорошо растворимые
2) Мало растворимые
3) Практически нерастворимые

Сильные электролиты

К ним относятся
- кислоты: $HCl, HBr, HJ, HNO_3, H_2SO_4, HClO_4$
- основания (щёлочи): $LiOH, NaOH, KOH, PbOH, CsOH, Ca(OH)_2, Sr(OH)_2, Ba(OH)_2$
-большинство солей

Для сильных электролитов характерна практически полная диссоциация.

Механизм растворения сильных электролитов

1 этап	2 этап	3 этап
 ммв	 И-Д	 И-И
Имеет место ммв между молекулами растворителя и ионным кристаллом – ОРИЕНТАЦИОННЫЕ – взаимодействия между молекулами растворителя и воды.	Ион-дипольное взаимодействие : молекулы растворителя разрушают кристаллическую решётку $NaCl$ «вытаскивают» ионы в раствор и начинают окружать эти ионы гидратной оболочкой(гидратной шубой) имеет место ион-дипольное взаимодействие.	В растворах сильных электролитов ионов много, поэтому, несмотря на гидратные «шубы», ионы подходят друг к другу и между ними имеет место ион-дипольное взаимодействие. Поэтому в действительности диссоциация не является 100% и для растворов сильных электролитов введено понятие активной концентрации

$\boldsymbol{a = f_a \cdot C}$, где a – активная C

f_a - коэффициент активности
C - концентрация раствора

f_a вызван проявлением ион-ионного взаимодействия. В сильно разбавленных растворах, где между ионами много молекул растворителя, полагают $f_a = 1$ и тогда $a = C$.

В реальных растворах f_a находят по таблице в зависимости от ионной силы раствора.

$\boldsymbol{I = \frac{1}{2}\sum C_i Z_i^2}$, где $\boldsymbol{I}$ – ионная сила раствора

$\boldsymbol{C_i}$ - концентрация ионов
$\boldsymbol{Z_i^2}$ - их заряды

Ионная сила раствора равна полусумме произведения концентраций всех ионов, находящихся в растворе, на квадрат их заряда.

I вычисляют для того, чтобы затем по таблице найти коэффициент активности f(a)=f(I)

Примеры вычисления ионной силы

Дано: $C_m(HCl)=0,5$

I-?

Решение:

$HCl \Leftrightarrow H^+ + Cl^-$

0,5 0,5 0,5

$I=\frac{1}{2}((0,5\cdot(+1)^2+0,5(-1)^2)=0,5$

Дано: $C_m(H_2SO_4)=0,5$

I-?

Решение:

$H_2SO_4 \Leftrightarrow 2H^+ + SO_4^{2-}$

0,5 2·0,5 0,5

$I=\frac{1}{2}(1\cdot(+1)^2+0,5(-2)^2)=1,5$

Дано: $C_m(Al_2(SO_4)_3)=0,05$

I-?

Решение:

$Al_2(SO_4)_3 \Leftrightarrow 2Al^{3+} + 3SO_4^{2-}$

0,05 2·0,05 0,05

$I=\frac{1}{2}(0,1\cdot(+3)^2+0,5(-2)^2)=0,75$

!Для разряда можно знаки не указывать**!**

Рассмотрим равновесие между раствором и осадком, например, $BaSO_4$. Абсолютно нерастворимых веществ нет, поэтому диполи воды, сориентировавшись

определенным образом, разрушают решетку $BaSO_4$ и переводят в раствор ионы соли.

Растворение:

$\upsilon_{раств} = К_1 \rightarrow$ реакция 0-го порядка, т.к. С вещества на поверхности не меняется.

По мере накопления ионов в растворе между ними начинается взаимодействие.

$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow Ba\,SO_4\downarrow$

Осаждение:

$\upsilon_{осаж} = К_2 C(Ba^{2+})\cdot C(SO_4^{2-})$

При равновесии $\upsilon_{раств} = \upsilon_{осаж}$

$$К_1 = К_2\ [Ba^{2+}]\,[SO_4^{2-}]$$

$$\frac{К_1}{К_2} = ПР = \underbrace{[Ba][SO]}_{ПК}$$

Произведение растворимости = произведение концентрации.

ПР приведено в таблице: $ПР_{(BaSO_4)} = 1\cdot10^{-10}$

Условия образования осадка: ПК>ПР Условия растворения осадка: ПК<ПР

Пока не будет достигнута величина ПР, вещество будет переходить в раствор.

Решение задач на образование и растворение осадка

Запишем уравнение в общем виде для вычисления растворимости вещества.

$$Al_2S_3 \overset{\text{диссоц}}{\underset{\text{обр. осад}}{\rightleftarrows}} 2Al^{3+} + 3S^{2-}$$

x 2x 3x

Условие образования осадка: $[Al^{3+}]^2\,[S^{2-}]^3 > ПР$

В общем виде для A_nB_m:

$$S = \sqrt[n+m]{\frac{ПР}{n^n m^m}}$$ - формула для вычисления растворимости вещества.

Задача 1. Вычислите растворимость в моль/л и в г/л ортофосфата кальция, а так же C_m ионов Ca^{2+} и фосфат-ионов в насыщенном растворе, если ПР $(Ca_3(PO_4)_2)= 2\cdot10^{-29}$.

Дано:
ПР $(Ca_3(PO_4)_2)= 2\cdot10^{-29}$.

S[моль/л],[г/л]-?
$C_m[Ca^{2+}]$-?$C_m[PO_4^{3-}]$-?

Решение:

1) Запишем уравнение образования осадка:

$Ca^{2+} + 2\,PO_4^{3-} \rightarrow Ca_3(PO_4)_2$

3x 2x x

2) Запишем условие образования осадка:

$[Ca^{2+}][PO_4^{3-}] \geq$ ПР $(Ca_3(PO_4)_2)$

Пусть $C(Ca_3(PO_4)_2)$ в моль/л=S=x

Тогда $[Ca^{2+}]$=3x, $[PO_4^{3-}]$=2x

$(3x)^3(2x)^2$=ПР

$x = \sqrt[5]{\frac{ПР}{108}} =$ $= 7{,}5\cdot10$ моль/л

3) Чтобы вычислить S в г/л, нужно ·M

$M(Ca_3(PO_4)_2) = 3\cdot40+95\cdot2 = 310$ г/моль

$S= 7{,}5\cdot10^{-7}\cdot310= 2{,}3\cdot10^{-4}$ г/л

$[Ca^{2+}]=3x=3\cdot7{,}5\cdot10^{-7}=2{,}25\cdot10^{-6}$ моль/л

$[PO_4^{3-}]= 2x= 2\cdot7{,}5\cdot10^{-7}=1{,}5\cdot10^{-6}$ моль/л

Задача 2. ПР(AgCl)= $1{,}78\cdot10^{-10}$. Какой V воды потребуется для растворения 1г. этого вещества?

Дано:
ПР(AgCl)= $1{,}78\cdot10^{-10}$
m(AgCl) =1г.

V (H_2O)-?

Решение:

M(AgCl)=143,5 г/моль

1) Уравнение образования осадка:

$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl$

2) условие образования осадка:

$[Ag^+][Cl^-] \geq$ ПР (AgCl)

3) $S= [Ag^+] = [Cl^-] = \sqrt{ПР} \approx 1\,3\cdot10^{-5}$ моль/л

$S= 1{,}3\cdot10^{-5}\cdot143{,}5= 1{,}86\cdot10^{-3}$ г/л

4) Рассчитаем V воды для растворения 1г. AgCl

$V(H_2O) = \frac{1}{S} = \frac{1000}{1{,}86} = 537{,}6$ л.

Задача 3. Выпадает ли осадок AgCl при сливании 50 мл. 0,1М раствора $AgNO_3$ с 200 мл. 0,2М раствора HCl?

Дано:
$C_m(AgNO_3)$=0,1 М
$V(AgNO_3)$=50 мл.
V(HCl)=200 мл.
$C_m(HCl)$=0,2 М

Решение:

1) Запишем уравнение образования осадка при взаимодействии указанных веществ.

$$AgNO_3 + HCl \rightarrow AgCl\downarrow + HNO_3$$

2) Запишем условие образования осадка:

$[Ag^+][Cl^-] \geq ПР(AgCl)$ Осадок-?

До сливания: $AgNO_3 \rightleftarrows Ag^+ + NO_3^-$, т.к.

0,1 0,1 0,1

После сливания: $V_{общ} \uparrow$

$V_{общ}$ = 50+200=250 мл.

3) Соотношения при разбавление:

$C_{M_1}V_1 = C_{M_2}V_2$

$$C_{m2} = [Ag^+] = \frac{C_{m1}V_1}{V_{общ}} = \frac{0{,}1*50}{250} = 2\cdot10^{-2} \text{ моль/л}$$

Размерность V здесь не имеет значения

4) $$C_{m2} = [Cl^-] = \frac{C_{m1}V_1}{V_{общ}} = \frac{0{,}2*200}{250} = 1{,}6\cdot10^{-1} \text{ моль/л}$$

5) Рассчитаем ПК и сопоставим с ПР:

$[Ag^+][Cl^-] \geq ПР(AgCl)$

$2\cdot10^{-2}\cdot1{,}6\cdot10^{-1} > 1{,}78\cdot10^{-10}$;

$3{,}2\cdot10^{-3} > 1{,}78\cdot10^{-10}$ → осадок ↓

Энергетика процессов растворения

Известно, что при разбавлении $H_2SO_{4\,(конц)}$ происходит сильное разогревание, поэтому, учитывая $\rho(H_2SO_4)$= 1,867 г/см^3 > $\rho(H_2O)$= 1 г/см^3, H_2SO_4 всегда льют в воду, а не наоборот.

При растворении вещества раствор сильно охлаждается, т.е. имеет место взаимодействия:

Растворение + растворитель → в-во в ± Q

в-ва раствор

где, Q – тепловой эффект процесса растворения.

При растворении имеет место разрушения кристаллической решетки растворяемого вещества. На это тратится энергия и происходит процесс САЛЬВАТАЦИИ (за счет ион-дипольного взаимодействия).

Если растворитель - H_2O, то происходит процесс ГИДРАТАЦИИ. При этом энергия выделяется.

От соотношения Е разрушения кристаллич. решетки растворяемого в-ва и Е сальватации зависит Q реакции:

если $Q_{разруш.} > Q_{сальв.}$, то растворение - процесс эндотермический

если $Q_{разруш.} < Q_{сальв.}$, то растворение- процесс экзотермический

Диссоциация воды. Водородный показатель.

H_2O - очень слабый электролит. Это амфолит (и кислота и основание).

$H_2O = H^+ + OH^-$ - упрощенное уравнение диссоциации.

$H^+ + H_2O \rightarrow H_3O$ - (ион оксония).

Далее может присоединиться до $4H^+$ до образования $H_9O_4^+$.

Мы воспользуемся упрощенным уравнением:

$$Кд = \frac{[H^+]*[OH^-]}{[H_2O]} = 1{,}8*10^{-16}$$

Можно считать, что $[H_2O] = C_m = \frac{1000}{18} = 55{,}5 моль/л$

1л. воды

$Кд : [H_2O] = [H^+][OH^-]$

$$[H^+][OH^-] = 10^{-14} = K_{H_2O} = K_w$$ *ионное произведение воды*

Это характерно для $t^o = 22^o - 25^o$. Для $t^o = 100^o$ $K_{H_2O} = 74*10^{-14}$, т.е. с ↑t K_{H_2O} ↑.

Чем ↑ одна С, тем ↓ сопряженная с ней другая.

Нейтральный раствор: $[H^+] = [OH^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} [\frac{г}{л}] = [\frac{моль}{л}]$; pH=pOH=7.

Кислый раствор: $[H^+] > 10^{-7}$; pH<7.

Щелочной раствор: $[H^+] < 10^{-7}$; pH>7.

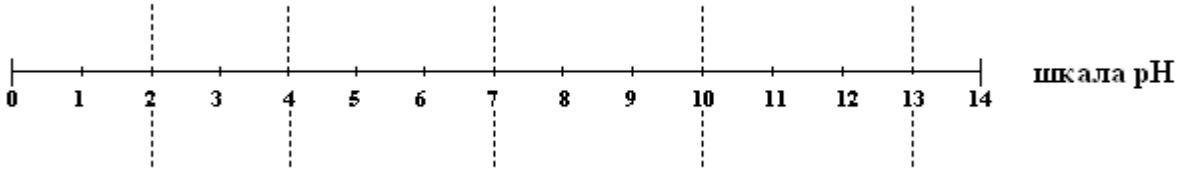
Работать с малыми величинами неудобно, и по предложению датского ученого Зеренсена было введено понятие водородного показателя.

$pH = -\lg[H^+]$ $\quad pOH = -\lg[OH^-]$ *гидроксильный показатель*.

Если прологарифмировать ионное произведение воды, то получим формулу:

$$pH + pOH = 14$$

$[H^+]$	10^{-2}	10^{-4}	10^{-7}	10^{-10}	10^{-13}



$[OH^-]$ 10^{-12} 10^{-10} 10^{-7} 10^{-4} 10^{-1}

Ионное произведение воды говорит о том, что далее в концентрированных водных растворах присутствуют гидроксо-группы.

Для характеристики pH растворов существуют особые вещества – индикаторы. Бывают жидкие, например, фенолфталеин, метилоранж, лакмус. Существуют бумажные, например, универсальная индикаторная бумага, а также точные значения pH определяются с помощью прибора pH-метр.

Значение pH раствора влияет на процессы, происходящие в растворе.

Вычисление pH растворов сильных и слабых электролитов.

Задача 1. Вычислить pH раствора HNO_2.

Дано:
0,01 μ HNO_2.
pH -?

Решение:
HNO_2 - слабый электролит.

$$[H^+] = \sqrt{K\partial * C} = \sqrt{10^{-4} * 10^{-2}} = 10^{-3} \Rightarrow pH = 3$$

Задача 2. Вычислить pH раствора H_2SO_4 с $C_m = 0{,}05\mu$

Дано:

Решение:

$$pH = -\lg a_{(H^+)}$$

0,01 μ H_2SO_4

.

pH - ?

Для растворов сильных электролитов

Прежде чем рассчитать, посчитаем

$$I = \frac{1}{2} * (2 * 0{,}05 * 1^2 + 0{,}05 * 2^2) = 0{,}15$$

$$H_2SO_4 = 2H^+ + SO_4^{2-}$$

0,05 2·0,05 0,05

По таблице f_a =0.8 $\Rightarrow$ a=0,8-0,05=0,04=4*10^{-2}

$\lg[H^+] = \lg 4*10^{-2} = \lg 4 + \lg 10^{-2} = 0{,}6021 - 2 = -1{,}3979$

pH=1,3979 или pH≈1,4.

Обратная задача.

Дано:

pH=12,34

[H$^+$]-?

[OH$^-$]-?

Решение:

$[H^+]=10^{-pH}$ $[OH^-]=10^{-pH}$

$pOH = 14 - 12{,}34 = 1{,}66$ см. антилогарифмы

$[H^+] = 10^{-12{,}34} = 10^{-13} * 10^{0{,}66} = 4{,}571*10^{-13}$ моль/л

$[OH^-] = 10^{-1{,}66} = 10^{-2} * 10^{0{,}36} = 2{,}188*10^{-2}$ моль/л

Задача 4.

Дано:

0,05 μ NH_4OH

pH-?

Решение:

NH_4OH - слабое основание

$NH_4OH = NH_4^+ + OH^-$ т.к. слаб. электролит

0,05 0,05 0,05

$\alpha * c$ $\alpha * c$

$\sqrt{Kд * C}$ $\sqrt{Kд * C}$

По справочнику $[OH^-] = \sqrt{Kд * C} = \sqrt{2*10^{-5} * 5*10^{-2}} = 10$

pOH=3 $\Rightarrow$ pH=11

ТЕМА 7. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ

Степень окисления – это формальный условный заряд атома в молекуле. Обозначается над атомом цифрами с соответствующим знаком. Эта величина может быть положительной, отрицательной, нулевой, дробной.

Обозначается цифрой с соответствующим знаком.

Положительное значение степени окисления характерно для атомов, отдающих свои электроны (щелочные металлы, протон имеют степень окисления +1).

Нулевая степень окисления в молекулах простых веществ.

Фтор в своих соединениях имеет заряд -1, а для кислорода в большинстве соединений характерна степень -2, хотя в перекиси H_2O_2 она равна -1, в соединении OF_2 равна +2, а в надпероксиде KO_2 -1/2.

Расчет степени окисления.

Основное правило:

Алгебраическая сумма степеней окисления атомов в молекуле равна нулю, в сложном ионе – заряду этого иона.

Рассчитаем степень окисления азота и серы в молекуле азотной HNO_3 и серной H_2SO_4 кислот. Обозначим неизвестное через x, умножим степень окисления рассматриваемого атома на число этих атомов и составим уравнение:

x
HNO_3

$$\underbrace{(+1)\cdot 1}_{\mathbf{H}} + \underbrace{x\cdot 1}_{\mathbf{N}} + \underbrace{(-2)\cdot 3}_{\mathbf{O_3}} = 0 \quad \mathbf{x=+5}$$

x
$\mathbf{H_2SO_4}$ $(+1)\cdot 2 + x\cdot 1 + (-2)\cdot 4 = 0$ **x= +6**

Чтобы определить степень окисления марганца, фосфора, хлора и хрома в ионах: MnO_4^-, PO_4^{3-}, ClO_3^-, $Cr_2O_7^{2-}$ аналогично составляем уравнения, но приравниваем их к заряду иона.

x
$\mathbf{MnO_4^-}$ $x + (-2)\cdot 4 = -1$ **x= +7**
x
$\mathbf{PO_4^{3-}}$ $x + (-2)\cdot 4 = -3$ **x = +5**
x
$\mathbf{ClO_3^-}$ $x + (-2)\cdot 3 = -1$ **x = +5**
$\mathbf{Cr_2O_7^{2-}}$ $x\cdot 2 + (-2)7 = -2$ **x = +6**

С точки зрения изменения степени окисления химические реакции могут протекать двояко: либо степень окисления остается постоянной, либо меняет свою величину. Например:

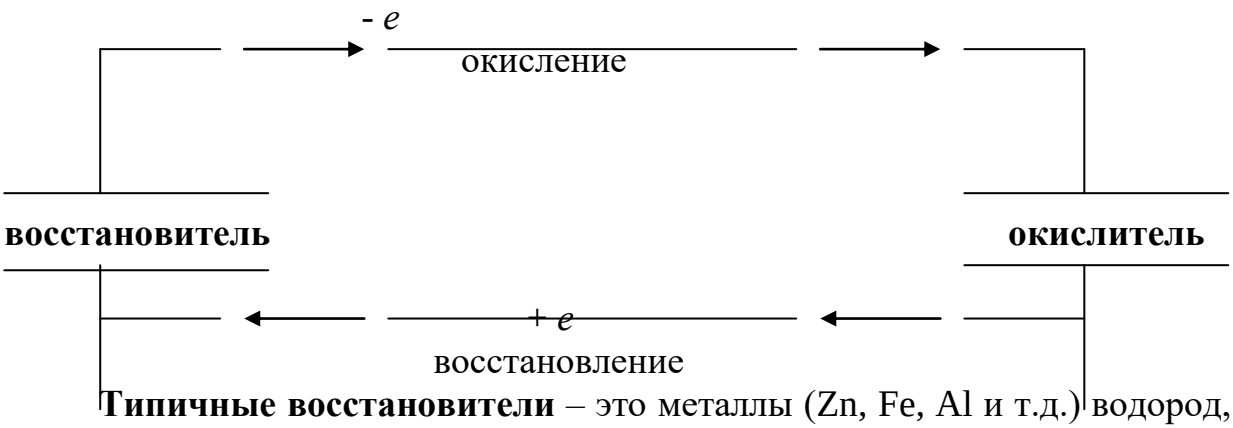
+1 -1 +1 -2 +1 +1 -1 +1 -2
H Cl + Na O H → Na Cl + H_2O - без изменения степени окисления

0 0 +3 -1
2Al + 3Br_2 → 2Al Br_3 – Al и Br поменяли в результате реакции свои степени окисления

Реакции, протекающие с изменением степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ, называются **окислительно-восстановительными.** В таких реакциях происходят одновременно два процесса – это окисление и восстановление. Рассмотрим их.

Окислением называется процесс отдачи электронов. При этом степень окисления повышается. Атомы, молекулы или ионы, отдающие электроны, называются **в о с с т а н о в и т е л я м и**. таким образом, процесс окисления происходит с восстановлением.

Восстановлением называется процесс присоединения электронов. Степень окисления при этом понижается. Атомы, молекулы или ионы, принимающие электроны, называются **о к и с л и т е л я м и**. Следовательно, процесс восстановления происходит с окислителем. Схематично это выглядит так:



Типичные восстановители – это металлы (Zn, Fe, Al и т.д.) водород, элементы в низших степенях окисления.

Типичные окислители – это галогены, бихромат калия, хлорная вода, азотная кислота и ее соли, бертолетова соль, царская водка, перманганат калия и другие вещества, в состав которых входят атомы в высших степенях окисления.

Вещества, в состав которых входят атомы с промежуточной степенью окисления, способны быть и окислителями и восстановителями в зависимости от другого компонента реакции. К ним относятся перекись водорода, сульфиты и т.п..

Часто один и тот же элемент может проявлять различные степени окисления. Некоторые примеры приведены в следующей таблице:

Возможные степени окисления ряда элементов

окисление →

Элемент в соединениях	Степень окисления										
	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7
Хлор			HCl	Cl_2	HClO			ClO_2	$HClO_3$		$HClO_4$
Марганец						$MnCl_2$		MnO_2			$HMnO_4$
Сера		H_2S		S				SO_2		H_2SO_4	
Азот	NH_3			N_2	N_2O	NO	N_2O_3	NO_2	HNO_3		
Кислород		H_2O	H_2O_2	O_2							

Углерод						CO		CO_2			

Крайние слева – только восстановитель

Крайние справа – окислитель

восстановление ←

Типы окислительно-восстановительных реакций .

Реакции межмолекулярного окисления-восстановления

(окислитель и восстановитель принадлежат разным веществам, т.е. находятся в разных молекулах).

$$\overset{-1}{4\,HCl} + \overset{+4}{MnO_2} \rightarrow \overset{+2}{MnCl_2} + \overset{0}{Cl_2} + 2H_2O$$

Реакции внутримолекуляного окисления-восстановления

(окислитель и восстановитель находятся внутри одной молекуле, но это либо атомы различных элементов, либо атомы одного элемента в разных степенях окисления).

$$\overset{+5}{2KClO_3} \rightarrow \overset{-1}{2KCl} + \overset{0}{3O_2}$$

$$\overset{-3}{N}H_4\overset{+3}{N}O_2 \rightarrow \overset{0}{N_2} + 2H_2O$$

Реакции диспропорционирования.

Окислитель и восстановитель – это атомы одного и того же элемента. В ходе реакции одни повышают свою степень окисления, другие понижают. Это характерно для атомов в промежуточных степенях окисления.

$$\overset{0}{Cl_2} + H_2O \rightarrow \overset{-1}{HCl} + \overset{+1}{HClO}$$

Расстановка коэффициентов в уравнения окислительно-восстановительных реакций

Метод электронного баланса.

Алгоритм:

1. Определить степени окисления элементов и установить элементы, поменявшие степени окисления, выписать процессы отдачи электро-

нов – ОКИСЛЕНИЯ, и присоединения электронов – ВОССТАНОВЛЕНИЯ;

2. Подобрать коэффициенты – дополнительные множители, позволяющие установить БАЛАНС ЭЛЕКТРОНОВ. Учет числа электронов необходимо вести на всю молекулу, т.е. учитывать число атомов поменявших степень окисления;
3. Расставить коэффициенты;
4. Осуществить проверку (чаще всего путем общего баланса атомов кислорода).

Пример 1.

Рассмотрим реакцию взаимодействия железа с хлором. Запишем схему реакции.

$$Fe + Cl_2 \rightarrow FeCl_3 \qquad (1)$$

Исходные вещества железо и хлор электронейтральны. В результате реакции степень окисления железа стала +3,а хлора -1. Выпишем атомы, которые поменяли свою степень окисления, проставив последнюю сверху над атомами. Так как хлор до реакции находился в молекулярной форм, то соблюдая материальный баланс, после реакции (после стрелочки) перед Cl^- ставим коэффициент 2. Расставим степени окисления и проводим рассуждения:

$$Fe^0 \rightarrow Fe^{3+}$$

(2)

$$Cl^0_2 \rightarrow 2Cl^-$$

Атом железа со степенью окисления, равной нулю, превращается в ион Fe^{3+} со степенью окисления +3. При этом он отдаёт три электрона, является восстановителем, сам же в результате реакции окисляется.

Запомните: **отдал *е* – окислился, сам является восстановителем.**

Электронейтральная до реакции молекула хлора превращается в $2Cl^-$ (в два формальных иона хлора с зарядом минус один). При этом каждый атом, а их два, принимает по $1e^-$, т.е. всего 2 электрона. Хлор, принимая электроны, восстанавливается, сам же является окислителем.

Запомните: **взял *е* – восстановился, сам является окислителем.**

Таким образом, схемы (1) и (2) превращаются в уравнения электронного баланса.

Коэффициенты

$$Fe^0 - 3e \rightarrow Fe^{3+} \quad \text{- процесс окисления} \qquad (3)$$

$$Cl^0_2 + 2e \rightarrow 2Cl^- \quad \text{- процесс восстановления} \qquad (4)$$

Отделяем вертикальной чертой слева написанные уравнения электронного баланса и осуществляем подбор коэффициентов:

a) указывают число перешедших электронов, в данном случае это 3 и 2;
b) находят для них наименьшее общее кратное – НОК – в рассматриваемом примере это 6;

с) подбирают коэффициенты; это частное от деления наименьшего общего кратного на число перешедших электронов. Это числа: перед железом 2 и перед хлором 3.

коэффициенты	НОК	число e^-	уравнения баланса
2		3	$Fe^0 - 3e \rightarrow Fe^{3+}$ (в-ль)
	6		
3		2	$Cl_2^0 + 2e \rightarrow 2Cl^-$

Действительно, необходимые для 3^x молекул хлора 6 электронов могут дать два атома железа.

Запишем суммарное уравнение:

$$\mathbf{2\,Fe + 2Cl_2 \rightarrow 2\,FeCl_3}$$

Пример 2. С учетом расхода кислоты на солеобразование.

Запишем уравнение реакции между медью и концентрированной азотной кислотой Схема реакции следующая:

$$\overset{0}{Cu} + \overset{+5}{HNO_3} \rightarrow \overset{+2}{Cu(NO_3)_2} + \overset{+4}{NO_2}$$

Расставим степени окисления. Запишем схемы электронных переходов для атомов меди и азота, поменявших в ходе реакции свои степени окисления.

$Cu^0 \rightarrow Cu^{2+}$ - процесс окисления

$N^{+5} \rightarrow N^{+4}$ - процесс восстановления

Имеем до реакции Cu^0, N^{+5}, после реакции Cu^{2+}, N^{+4}. Следовательно, в ходе реакции атом меди отдал два электрона, а атом азота присоединил электрон. Медь является восстановителем, в ходе реакции окисляется, степень окисления ее повышается. Азот со степенью окисления +5 является окислителем и, понижая свою степень окисления, восстанавливается.

Таким образом, уравнения электронного баланса имеют вид:

коэффициенты	НОК	число e^-	
1	2	2	$Cu^0 - 2e \rightarrow Cu^{2+}$ - процесс окисления
2		1	$N^{+5} + 1e \rightarrow N^{+4}$ - процесс восстановления

$Cu + 2HNO_3 + 2HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$

восстановитель — окислитель — на солеобразование

Подобрав коэффициенты, запишем суммарное уравнение. Отметив предварительно одну особенность таких реакций. При окислении металлов кислотами обычно идут еще процессы солеобразования, т.е. связывают получившиеся ионы металлов анионами кислот в нейтральные молекулы. Поэтому общее количество молей кислоты будет несколько больше, в нашем примере оно равно четырем

$$\mathbf{Cu + 4HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O}$$

Обычно суммарное уравнение после расстановки коэффициентов перед окислителем и восстановителем пишется на основании общих правил для уравнений реакций. Делается это потому, что всякое уравнение в конечном итоге есть отображение закона сохранения массы вещества, а для окислительно-восстановительных процессов обязательно сохраняется еще баланс зарядов.

Пример 3.

$$\mathbf{Bi_2S_3 + HNO_3 \rightarrow Bi_2(SO_4)_3 + NO + H_2O} \qquad \textbf{(схема)}$$

Из уравнения реакции видно, что поменяли свои степени окисления сера и азот. Сульфид превратился в сульфат, поменяв степень окисления с «- 2» до «+6», т.е.

$$S^{-2} - 8e \rightarrow S^{+6},$$

восстановитель

но как отмечалось ранее, число отданных электронов нужно указывать для молекулы сульфида висмута, учитывая, что в каждую входит три сульфид-иона, т.е.

$$3S^{-2} - 24e \rightarrow 3S^{+6}$$

Азот из нитрат-иона, в котором имел степень окисления «+5», превратился в оксид азота (II), со степенью окисления «+2», присоединив три электрона

$$N^{+5} + 3e \rightarrow N^{+2}$$

Таким образом, уравнения электронного баланса, подбор наименьшего общего кратного и коэффициентов выглядят следующим образом

коэффициенты	НОК	число e^-	
1	24		$3S^{-2} - 24e \rightarrow 3S^{+6}$ – процесс окисления в-ль
24			
8	3		$N^{+5} + 3e \rightarrow N^{+2}$ – процесс ок-ль восстановления

Уравнение с расставленными коэффициентами

$$\mathbf{Bi_2S_3 + 8HNO_3 \rightarrow Bi_2(SO_4)_3 + 8NO + 4H_2O}$$

Перед молекулами азотной кислоты и оксида азота (II) коэффициент «8». Соблюдая баланс атомов водорода, перед молекулой воды в правой части уравнения необходимо поставить коэффициент «4». Проверку всего уравнения проводим, со-

храняя баланс атомов кислорода: 24 атома в левой части уравнения (до стрелочки) в 8 молекулах HNO3 и (12 + 8 + 4) = 24 в правой: в трех сульфит-ионах, в 8 молекулах оксида азота (II) и 4 молекулах воды.

В качестве примеров, провоцирующих интерес к окислительно-восстановительным реакциям, иллюстрирующих возможности метода, можно привести следующие уравнения реакции:

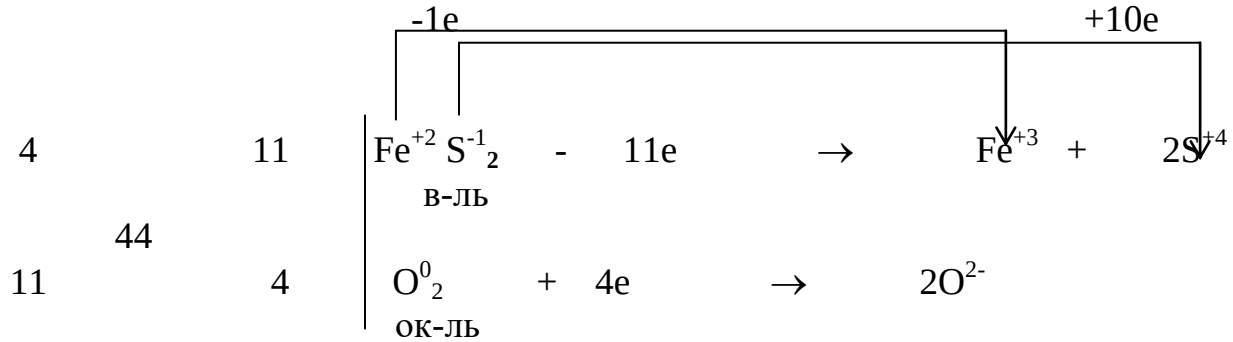
Пример 4: два восстановителя и один окислитель.

Известная со школы реакция обжига пирита – первая стадия промышленного способа получения серной кислоты.

1) схема

$$FeS_2 + O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + SO$$

2) уравнения электронного баланса



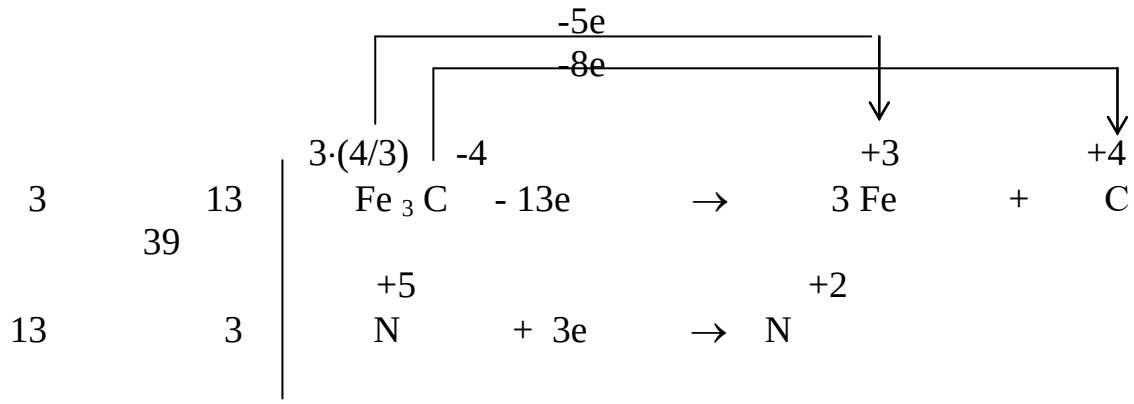
3) уравнение реакции с коэффициентами

$$\mathbf{4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2}$$

Пример 5: два восстановителя, один окислитель, дробная степень окисления.

$$\overset{+4/3\ \ -4}{\mathbf{Fe_3C}} + \mathbf{HNO_3разб.} \rightarrow \overset{+3}{\mathbf{Fe(NO_3)_3}} + \overset{+4}{\mathbf{CO_2}} + \overset{+2}{\mathbf{NO}} + \mathbf{H_2O}$$

1) уравнения электронного баланса:



2) уравнение реакции с коэффициентами

$3Fe_3C + 40HNO_3$разб. $\rightarrow 9Fe(NO_3)_3 + 3CO_2 + 13NO + 20H_2O$

солеобразование (27)

восстановление (13)

ОВ свойства веществ зависят от pH среды

Кислая среда:

$2KMn^{+7}O_4 + 5Na_2S^{+4}O_3 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 2Mn^{+2}S^{+6}O_4 + K_2SO_4 + 5Na_2SO_4 + 3H_2O$

Бесцветная

MnO_4 *малиново - фиолетовый*

кислая $+5e$ → Mn^{2+} *- бесцветный*

нейтральная $+3e$ → $Mn^{+6}O_2$ *– бурый осадок*

щелочная $+1e$ → $Mn^{+6}O_4$ *- зеленый*

$Mn^{+7} + 5e \longrightarrow Mn^{+2}$ | 5 | 10 | 2 | *- восстановление, окислитель*

$S^{+4} - 2e \longrightarrow S^{+6}$ | 2 | | 5 | *- окисление, восстановитель*

Нейтральная среда:

$2KMn^{+7}O_4 + 3Na_2S^{+4}O_3 + H_2O \longrightarrow 2Mn^{+4}O_2\downarrow + 3Na_3S^{+6}O_4 + 2KOH$

$Mn^{+7} + 3e \longrightarrow Mn^{+4}$ | 2 | 6 | 3 | *- восстановление, окислитель*

$S^{+4} - 2e \longrightarrow S^{+6}$ | 3 | | 2 | *- окисление, восстановитель*

Щелочная среда:

$2KMn^{+7}O_4 + Na_2S^{+4}O_3 + 2KOH \longrightarrow 2KMn^{+6}O_4 + Na_2S^{+6}O_3 + H_2O$

$Mn^{+7} + 1e \longrightarrow Mn^{+}$ | 1 | 2 | 2 | *- восстановление, окислитель*

$S^{+4} - 2e \longrightarrow S^{+6}$ | | | 1 | *- окисление, восстановитель*

Одной из стадий получения серной кислоты является обжиг пирита:

$4Fe^{+2}S_2^- = 11O_2^0 \rightarrow 2Fe_2^{+3}O_3^{-2} + 8S^{+4}O_2^{-2}$

$Fe^{+2} - 1e \longrightarrow Fe^{+3}$ | | | | *- окисление, восстановитель*

$2S^{--} - 10e \longrightarrow 2S^{+4}$ | 11 | 44 | 4 | *- окисление, восстановитель*

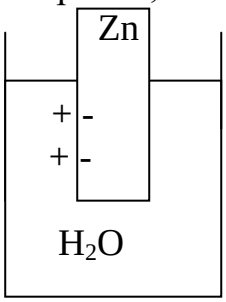
$O_2^0 + 4e \longrightarrow O_2^{-2}$ | 4 | | 11 | *-восстановление, окислитель*

Таким образом, в этой молекуле два восстановителя

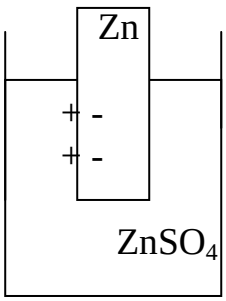
Безусловно, недостаточно ограничиваться умением записывать различные окислительно-восстановительные реакции. Необходимо уметь рассчитывать значение эквивалентов окислителя и восстановителя, что позволяет в дальнейшем, в курсе аналитической химии проводить расчеты, требующиеся при приготовлении соответствующих растворов. «Химический багаж» студента по этой теме включает, кроме того, умение определять направление таких реакций, умение давать количественную оценку глубины протекания окислительно-восстановительных реакций.

ТЕМА 8. УСТРОЙСТВО И УСЛОВИЯ РАБОТЫ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ. ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА.

Если опустить металлическую пластину в воду, то, т.к. не существует абсолютно нерастворимого вещества, диполи воды вытаскивают ионы Zn^{2+} из кристаллической решетки и они переходят в раствор. Пластина заряжается отрицательно. Таким образом, на границе возникает двойной электрический слой.

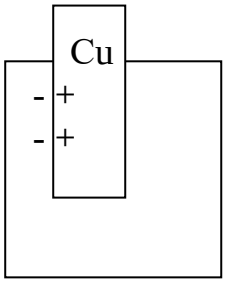


Если опустить цинковую пластину в раствор $ZnSO_4$, то эти процессы будут протекать значительно быстрее.



На границе металл-раствор возникает равновесный потенциал.

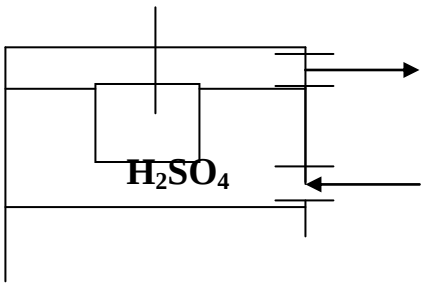
Для малоактивного металла вид двойного слоя следующий:



$CuSO_4$

Непосредственно измерить потенциал невозможно. Необходим электрод сравнения. В качестве него выбран водородный электрод, потенциал которого условно принят равным нулю.

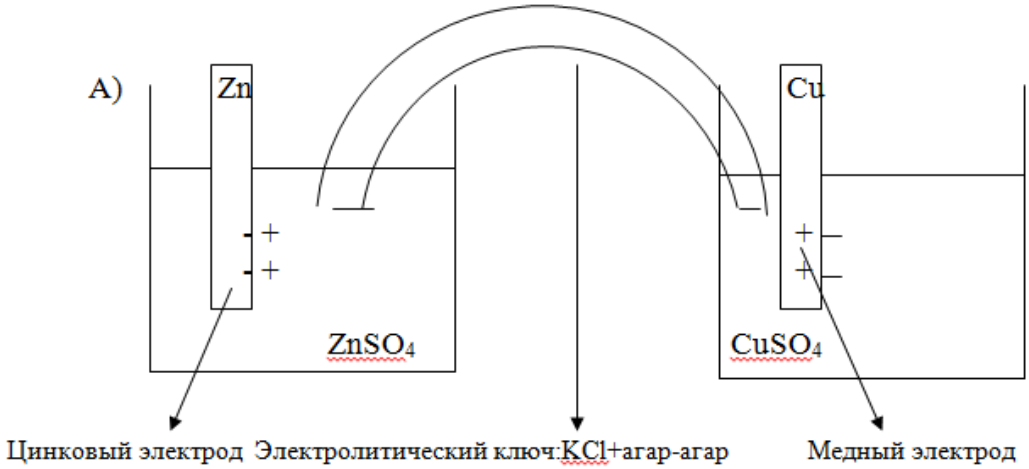
Схема водородного электрода.

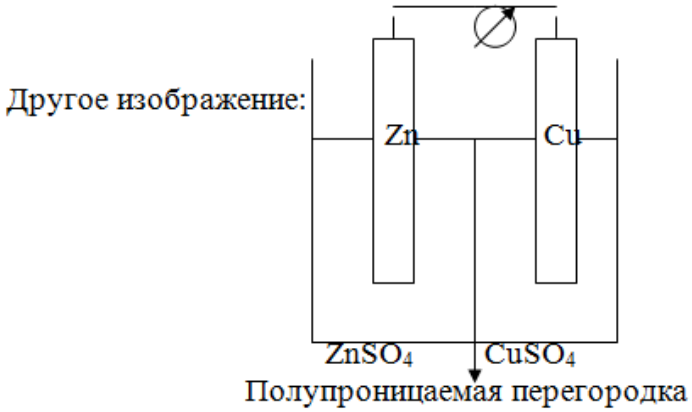


В сосуд с серной кислотой опущена - платиновая пластинка, покрытая платиновой чернью**,** которая насыщена водородом.

Потенциал такого электрода условно принят равным 0.

Схема гальванического электролита для измерения стандартного электродного потенциала.





Равновесный потенциал на границе металл–раствор для металлической пластинки, опущенной в раствор своей соли с активностью 1моль/л, измеренный при стандартных условиях относительно водородного электрода, потенциал которого принят равным нулю, называется **стандартным электронным потенциалом** (в дальнейшем СЭП). $E^0_{Zn2+/Zn0}$

Если значения СЭП расположить в порядке возрастания, то получим ряд активности (напряжения металлов, который начинается с лития). Он содержит потенциалы почти всех металлов, водорода и затем потенциалы неактивных металлов.

Чем меньше E^0, тем ярче выражено восстановительный свойства, тем элемент ближе к началу ряда.

Каждый предыдущий вытесняет последующий из раствора.

Если условия отличны от стандартных, то значение равновесного потенциала находят по уравнению **Нернста:**

$$\mathbf{E=E^0+RT/nF*lna_{ок}/a_{вос}}$$

Это уравнение написано для процесса восстановления; при температуре 25С R=8,31, F=96500K ln=2,3lg уравнение преобразуется:

$E=E^0+0,059/n*lga_{ок}/a_{вос}$ $a_{ок}=a_{тв.в-ва}=1$

Для металлической пластинка, опущенная в раствор уравнение принимает вид:

$$E=E^0+\frac{0,059}{n}\lg a_{Me}^{n+}$$

Предполагается fa=1, то $a^{n+}_{Me}=C_{Me}^{n+}$

$$\mathbf{E=E^0+\frac{0,059}{n}\lg C_{Me}^{n+}}$$

Значение равновесных потенциалов позволяют рассчитать ЭДС рекции:

ЭДС=Еэ=Еок.-Евос.

Если E>0–реакция идет, E=0–равновесие E<0 – идет обратная реакция.

ТЕРМОДИНАМИКА ОВР

Из положений ТД известно, что самопроизвольный процесс возможен, если $\Delta Cl_{x-p} < 0$, во-первых, во-вторых, ионы Me, имеющие положит. заряд, проникают в раствор эл-лита и соверш. работу в поле отриц. пот-ла границы раздела. Эта работа равна: A=-nF$E_э$.

Она компенсируется работой системы:

$$\Delta Gp = -nFE_э \qquad E_э = -\frac{\Delta G}{nF} * 10^3$$

Т.е., любой самопроизвольной ОВ процесс м.б. источником эл. энергии, т.е. служить химическим источником тока (ХИТ).

$\Delta Cp = -RTlnK$;
$-RTlnK = -nFE_э$;
$E_э = \frac{RTlnK}{nF}$

При К=8.31 Дж/(К*моль), Т=298К, F=96500Кл, lnK=2.3lgK/.

$$E_э = \frac{0,059}{n} * lgK$$

Электрохимические процессы

Эти процессы рассматриваются на примерах процессов протекающих в ГЭ, при электролизе и коррозии.

ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ (ГЭ)

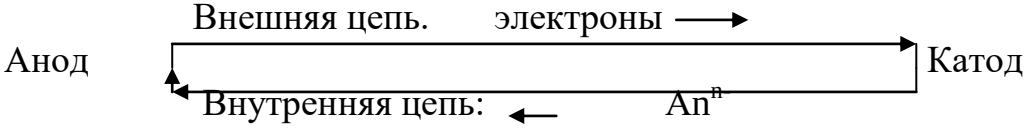
В ОВР электроны непосредственно переходят от восстановителя к окислителю. Если процессы окисления и восстановления разделить, а электроны направить

по металлическому проводнику, то такая система представляет собой гальванический элемент.

ГЭ состоит из двух электродов, погруженных в растворы своих солей, соединенных электролитическим ключем или разделенных полупроницаемой перегородкой, что предотвращает прямое, взаимодействие. В гальванической цепи происходит процесс превращения химической энергии в электрическую.

Анодом в электрохимии называется электрод, по которому происходит окисление, то есть отдача электрона. Обычно анод заряжен отрицательно или **является более активным металлом**, он посылает электрон в активную цепь.

Катодом называется электрод, на котором происходит процесс восстановления, обычно менее активный металл.



Внешняя цепь – металлический проводник (электронная проводимость).

Внутренняя цепь – ионный раствор (ионная проводимость).

СХЕМА СТРОЕНИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ЭЛЕМЕНТА.

В скобках указывают знаки электродов, причем принято анод записывать слева, катод – справа.

Одна вертикальная черта обозначает границу металл – раствор, две – границу между растворами.

(-)А $Me_1^0|Me^{n+}||Me_2^{n+}|M_2^0$ К(+)

Изобразим ГЭ, состоящий из цинкового и медного электродов:

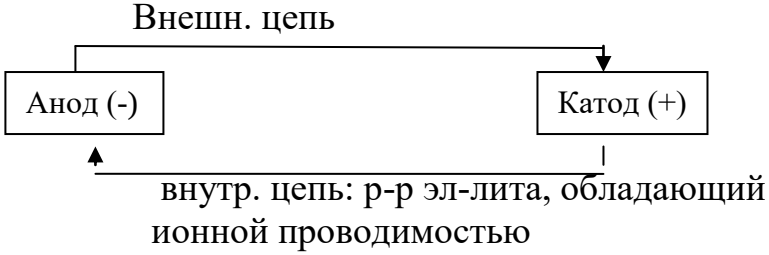


Схема записи ГЭ:

(-)А $Me_1^0 \mid Me_1^{n+} \parallel Me_2^{m+} \mid Me_2^0$ К(+)

| - граница между зардами одного в-ва

|| - граница между в-вами

Типы ГЭ:

1) **медно-цинковый ГЭ или ГЭ Даниэля-Якоби:**

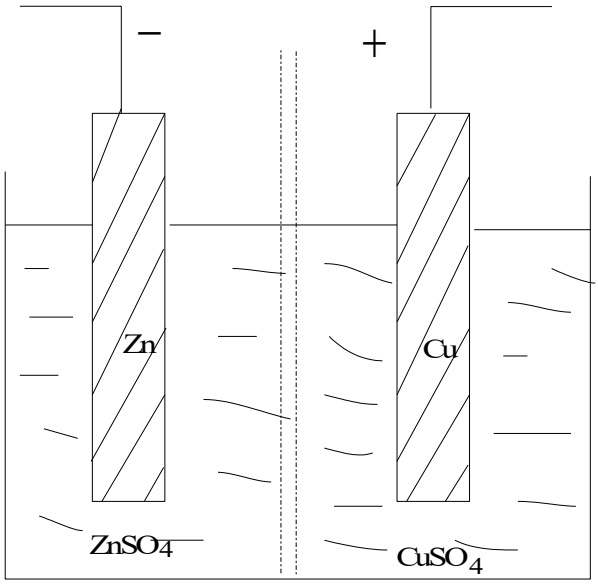


Схема ГЭ Даниэля-Якоби:
(-)А: Zn| $ZnSO_4$||$CuSO_4$| Cu K(+)
(-)А: Zn^0 |Zn^{2+}|| Cu^{2+}| Cu K(-)

Процессы на электродах:
А(-): $Zn^0 - 2e \rightarrow Zn^{2+}$ - ок-е
К(+): $Cu^2 + 2e \rightarrow Cu^0$ - вос-е

ТОР: $Zn^0 + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu^0$ - ур-е токообразующей р-и.

Причиной возникновения и протекания тока в ГЭ является разность потенциалов.
ЭДС=$E_э = E_{катода} - E_{анода}$
Для практики более важной величиной является напряжение $U < E_э$

$U=E_э - Jr - \Delta E$, где Jr - омические потери
ΔE- потери на поляризацию

2) **ГЭ Вольта:** 2 разных Ме, находящихся в растворе одного электролита, в котором две пластинки, например, цинковая и медная погружены в раствор H_2SO_4. При его работе цинковый анод растворяется, а на меди, поверхность кототорой насыщается H_2, происходит его выделение.
т.о. в качестве катода возникает водородный электрод, а не медный.

Схема ГЭ Вольта:
(-)А: $Zn^0|Zn^{2+}|H_2SO_4|2H^+|H_2(Cu)$ K(+)
В скобках справа указ. место выдел-я H_2 − медь.

3) **концентрационные ГЭ:** 2 одинаковых электрода погружены в раствор одного электролита, но с разной концентрацией (C_1 и C_2)

(-)А: Cu^0 | $CuSO_4$ || $CuSO_4$ |Cu^0 K(+)
Анодом является электродд в более разбавленном растворе.
Рассчитаем двумя способами $E_э$ (ЭДС) медно-цинкового ГЭ.

1. $E^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0{,}76B$
   $E^0_{Cu^{2+}/Cu} = -0{,}34B$
   ТОР: $Zn^0 + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu^0$
   $E_э = E_{катода} - E_{анода} = 0{,}34 + 0{,}76 = 1{,}1B$
2. $E_э = -\Delta C * 10^3/nF$

Чтобы рассчитать ΔC, исп-ем следствие из закона Гесса.

ТОР: $Zn^0 + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu^0$

$$\Delta C \text{ х. р.} = -147{,}16 - 65{,}56 = -212{,}72 \text{кДж}$$

$$E_э = \frac{212720}{296500} = 1{,}1 \text{В}$$

Виды электродов.

1) Электроды первого рода: Ме погружены в растворы своих солей. Кроме того, к таким электродам, относят амальгамные электроды.

2) Электроды второго рода: Ме покрыт слоем малорастворимого соединения и опущен в раствор, содержащий анионы, одноимённые с анионами труднорастворимого соединения.

Например $Ag^+|AgCl, Cl^{2+}$

В связи с постоянным и хорошо воспр. потенциалом, такие электроды используются в потенциометрии как электроды сравнения.

3) Водородный электрод (устройство см. ранее).

ПОТЕНЦИАЛЫ ГАЗОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ.

Водородный, кислородный, хлорный электроды.

Рассмотрим по порядку. Газовые электроды состоят из металлического проводника, контактирующего одновременно с газом и раствором, содержащим ионы этого элемента. Металлически проводник служит для отвода и подвода электронов, то есть для передачи электронов. Он не должен участвовать в процессе, должен быть индифферентным к этому процессу, прежде всего Pt, графит.

Водородный электрод. Потенциалы газовых электродов зависят от парциальных давлений газов и соответсвтенно эти величины входят в уравнение Нернста.

Водородный электрод: уравнение токоопределяющей реакции:

$2H^+ + 2e = H_2^0$

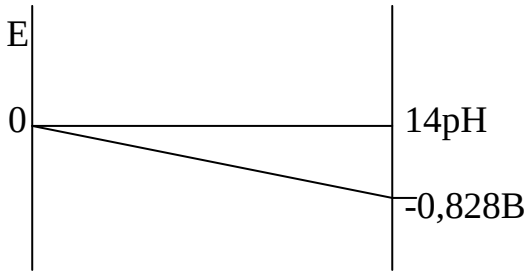
Уравнение Нернста для этого процесса:

$$E = E^0 + \frac{0{,}059}{n} \lg a^2_{H+}/P_{H2}$$

При разбавлении fa=1 и $a_{H+}=[H^+]$ и $P_{H2}=1$(чистый водород), тогда

$E=0{,}059\lg[H^+]$ или $E=-0{,}059pH$

Построим график зависимости значений потенциалов водородного электрода от величины pH:



КИСЛОРОДНЫЙ ЭЛЕКТРОД. Аналогично водородному можно создать кислородный, тогда

O_2^0 Pt/OH^-

Процесс восстановления описывается уравнением $\mathbf{O_2+2H_2O+4e=4OH^-}$

$$E_{O2/OH-} = E^0_{O2/OH-} + \frac{0,059}{4} \lg P_{O2} * a^2_{H2O} / a^4_{OH-} =$$

$$= 0,401 + 0,0147 \lg P_{O2} + 0,0147 \lg a^2_{H2O} / a^4_{OH-}$$

a_{H2O} – cons't ≈ 1

$[OH^-] = Кв/[H^+]$

$$E_{O2/OH-} = 0,401 + 0,0147 \lg P_{O2} + 0,0147 \lg [H^+]^4 / (10^{-14})^4 =$$

$$= 0,401 + 0,0147 \lg P_{O2} - 0,059pH + 0,826 =$$

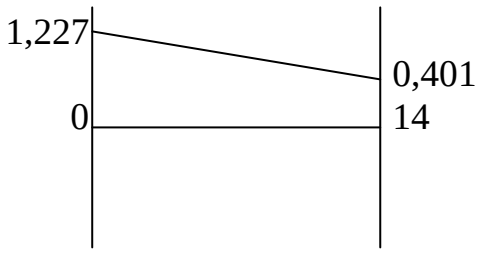
$$= 1,227 + 0,0147 \lg P_{O2} - 0,059pH/$$

Если O_2 – чистый, то $P_{O2}=1$, $\lg P_{O2}=0$, тогда:

Зависимость значений потенциала кислородного электрода от величины pH раствора определяется уравнением:

$$\mathbf{E_{O2/OH-} = 1,227 - 0,059pH}$$

График зависимости величины значения электродного потенциала кислородного электрода от величины pH.



Кинетика электродных процессов.

Поляризация: концентрационная и электрохимическая

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ

Кинетика электродных процессов изучает скорость и механизмы электродных процессов и базируется на основных положениях обычной кинетики.

υ=f(природа, t, c, катализатор, S)

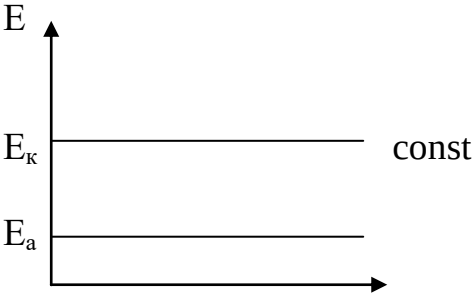
Для электрохимических процессов скорость зависит, υ=f(природа, t, c, катализатор, S и еще сила тока).

Обычно используют i= J/S – плотность тока.

Гетерогенный электрохимический процесс состоит из нескольких стадий. Это ряд последовательных реакций:

1. Подвод реагентов к электроду. При этом происходит массоперенос вещества из объема к поверхности электродов.
2. Адсорбция на поверхности электрода.
3. переход заряженных частиц через границу раздела фаз металл-раствор электролита, т.е. ионизация – это ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ СТАДИЯ.
4. Десорбция с поверхности.
5. Отвод продуктов от электрода в растворе.

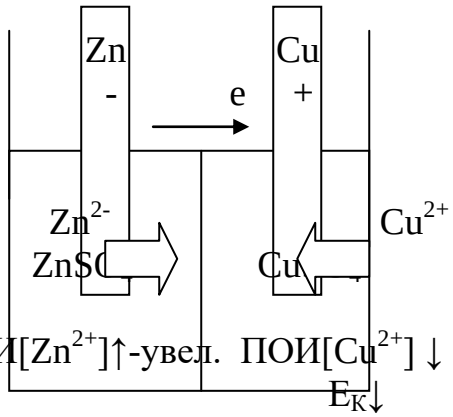
Кроме того, имеют место и другие фазовые превращения, связанные с образованием или разрушением твердых тел, а также с выделением или поглощением газа. При мгновенном осуществлении каждой стадии поляризация бы отсутствовала и потенциал на электродах не менялись.



Ранее было отмечено, что реальный электрохимический процесс связан с поляризацией и поэтому имеет место изменение электродных потенциалов при прохождении по ним электрического тока, т.е. поляризация.

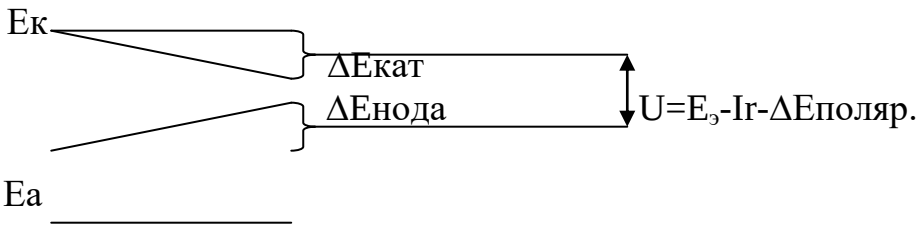
Если известна причина поляризации, то используют термин перенапряжение. Рассмотрим виды поляризации. Различают концентрационную и электрохимическую поляризацию.

Концентрационная поляризация вызвана замедленностью массопереноса стадий (1,2,4,5).



ПОИ[Zn^{2+}]↑-увел. ПОИ[Cu^{2+}] ↓
E_A ↑ E_K↓

Допустим изменение С произошло в 10 раз, то: Еанода=$E^0_{Zn2+/Zn}$+0,059/2lg10; $E>E^0$
Екатода=$E^0_{Cu2+/Cu}$+0,059/2lg10^{-1}; $E<E^{0.}$



Явление поляризации по уравнению Нерснста:

$\Delta E_{поляр.концен.}=RT/nFlga_s/a_v$

При разбавлении a=c, так как fa=1

$$\Delta E = \frac{RT}{nF} \lg \frac{C_S}{C_V}$$

В приэлектродном слое возникает разность концентраций на поверхности – C_S и в растворе

Можно записать $\Delta E_{конц.} = \frac{RT}{nF} \lg(1- \frac{i}{i_{ПРЕД.}})$, где $i_{пред}=nFDC/\delta$-толщина слоя.

Вывод: чем больше D, Cv и меньше δ, тем меньше ΔЕконц., т.е. перемешивание способствует уменьшению ΔЕконц.

Электрохимическая поляризация.

Электрохимическая стадия – собственно ОВ реакция. Как и любая реакция скорость этой реакции зависит от Еа. Чем меньше Еа, тем скорость х.р. больше. В отличие от концентрационной поляризации **электрохимическая поляризация** помимо плотности тока зависит:

-от природы частиц;

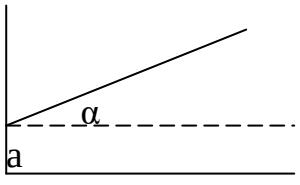
-от материала и характера поверхности электродов;

- от посторонних ионов и Пав в электролите

Причиной замедленного протекания электродного акт может служить возникновение фазовых или адсорбционных пленок на поверхности электрода. Поэтому кинетические закономерности переноса заряда через границу раздела фаз называются теорией замедленного разряда.

$\Delta E_{эл.}=a+blgi$

Эта зависимость получила название уравнения Тафеля. Оно было получено экспериментально, поздне теоретически. a и b – константы Тафеля, где a=f(природы реакции, при материала электрода, состава раствора и t) b=f(состав раствора и t). b(0,03-0,15).



Константы a и b из графиков зависимости ΔЕэл-х=f(lgi), тогда tgα – характеризует b. Постоянные a и b не одинаковы для различных металлов. Вывод: на электрохимическую поляризацию влияет t и материал электрода.

Очевидно для выбора оптимальных условий проведения элекрохимического процесса необходимо изучить лимитующую стадию.

Выявление механизма лимитирующей стадии позволяет подобрать вещества, называемые деполяризаторами.

В целом при прохождении тока возникает оба вида поляризации, соотношение между которыми зависит от вида электролита и условия работы ГЭ.

РЕШЕНИЕ ЗАДАЧ ПО ТЕМЕ ГЭ.

Алгоритм: 1.Схема ГЭ

2.электродные реакции(процесс на аноде и на катоде)

3. токообразующая реакция (суммарная)

4.расчет равн. потенциала по уравнению Нернста

5.расчет ЭДС

Задача №1.

Вычислить ЭДС и определить направление тока во внешней цепи для ГЭ из железной и серебряной пластинки, погруженных в растворы своих солей, где $C(Fe^{2+})$=0,1моль $C(Ag^{+})$=0,01М

Из таблицы значение потенциалов:

$E^0_{Fe2+/Fe0}$=-0,44В $E^0_{Ag+/Ag0}$=-0,80В

Fe активнее Ag, тогда Fe – анод, Ag- катод.

$e \longrightarrow$

(-)A $Fe^0|Fe^{2+}||Ag^{+}|Ag^0$(+)K

$\longleftarrow An^-$

Электродные процессы:

(-)A: $Fe^0-2e=Fe^{2+}$

(+)K $Ag^{+}+e=Ag^0$

Суммарная реакция: $Fe^0+2Ag^{+}=Fe^{2+}+2Ag^0$

Расчет равновесных потенциалов при заданных условиях по уравнению Нернста:

$E=E0+0,059lgC(_{ионов}Me^{n+})$

$Еанода=E^0_{Fe2+/Fe}+0,059/2*lg10^{-1}$=-0,44-0,0295=-0,47В

$Екатода=E^0_{Ag+/Ag}+0,059/1*lg10^{-2}$=0,68В

Расчет ЭДС: Еэ=Екатода-Еанода=0,68+0,47=1,15В.

Значит, как любая ОВР возможна , если ЭДС>0.

ЗАДАЧА№2. Определите какая из ОВР возможна, если в качестве окислителя использовать ионы Fe^{3+} . Предполагаемые ОВР:

$I_2+2e=2I^-$

$Br_2+2e=2Br^-$

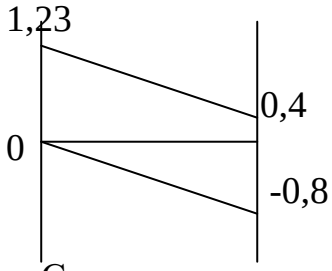
$F_2+2e=2F^-$

Выпишем значение ОВ потенциалов, предлагаемых ОВ пар

$E^0_{I2/2I-}$-=0,54В Еэ=0,77-0,54>0- возможна

$E^0_{Br2/2Br-}$-=1,07В Еэ=0,77-1,07<0
$E^0_{F2/2F-}$-=2,87В Еэ=0,77-2,87<0
$E^0_{Fe3+/Fe2+}$-=0,7
Решение: Реакция возможна, если Еэ>0.

Задача 3. Составьте схему работы кислородноводородного ГЭ (стандартные условия), если парциальное давление газов=1 pH=4
Вычислите ЭДС.
Решение. Отметим, что при любом pH потенциал кислородного электрода будет больше водородного.



Следовательно, анод – водородный электрод.

(-)A Pt $H_20|2H^+||2OH^-|O_2$ Pt(+)K
Процессы на электродах:
(-) A H_2-2e=$2H^+$
(+)K $O_2{}^0$+4e+$4H^+$=$2H_2O$
Если бы среда была бы щелочная, то было бы по другому!!!!!!!!!
$2H_2+O_2+4H^+=4H^++2H_2O$
$2H_2+O_2=2H_2O$
Расчет равновесных потенциалов:
$E=E^o + 0,059/2*lga^2_{H+}/p(H_2)=0+0,059*2lga_{H+}=0,059lg10^{-4}$=-0,236В
pH=4 Расчет потенциала анода по уравнению для газового водородного электрода: E_A=-0,059pH. =- 0,059·4=-0,236В
Расчет потенциала катода:
$O_2+4e+4H^+=2H_2O$
$E=E^0 + 0,059/4*lgp(O_2)*a^2_{H2O}/a^4_{OH-}$= 0,401 + 0,0147lgp($O_2$) + 0,0147 * *lg1/$a^4_{OH-}$ = 0,401+0+0,059lg1/10^{-10}=0,401+0,59=0,991.
Расчет по уравнению газового кислородно электрода:
E=1,23+0,0147lgp(O_2)-0,059pH=1,227
-0,059*4=0,991.
ЭДС=Ек-Еа=0,991+0,236=1,227В

ТЕМА 9. ЭЛЕКТРОЛИЗ РАСПЛАВОВ И РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Электролиз – процесс на электродах под действием электрического тока, подаваемого от внешнего источника. При этом происходит процесс превращения электрической энергии в химическую, которая накапливается в продуктах реакции.

Гальванический элемент
Химическая энергия ⟶ Электрическая энергия
⟵
Электролиз

Ячейка для электролиза называется электролизером. Состоит из двух электродов и электролита.

Процесс при электролизе противоположен процессу ГЭ. Поэтому при электролизе катод заряжен отрицательно, так как присоединен к минусу источника. Анод – электрод, на котором происходит окисление, он подключен к плюсу. Окислительные и восстановительные свойства тока во много раз сильнее действия химического окисления и восстановления. Характер процессов на электродах зависит: природа электролита (электролиз расплава или растворов), природы анода(растворимый или нерастворимый), концентрации, температуры, плотности тока и pH.

Потенциал и напряжение разложения – Ux.p – минимальное значение внешней разности потенциалов, приложенных к электродам, при котором начинается электролиз данного соединения.

Для каждого вещества – это константа, стандартное значение, которое дано в справочнике. Напряжение разложения превышает разложение:

$Ux.p.=Eэ+I(r_{электролита}+r_{электрода})+ \Delta E_{поляризационная}$

Для увеличения скорости электролиза электродам прикалывают разность потенциалов, превышающую величину ЭДС.

При этом энергия, затрачиваемая на компенсацию омических потерь и поляризацию, превращается в теплоту. Это приводит к перерасходу электрической энергии. Рассмотрим электролиз.

Возможные типы процессов электролиза:

1. Электролиз расплава (разложение электролита)
2. Электролиз растворов (разложение электролита растворителя)
3. Электролиз солей, металлов, с растворимым анодом, который изготовлен из этих же металлов.

В качестве **нерастворимого анода** рассматриваются электроды из платины, золота, редко иридия, осмия, PbO_2, графита.

Замедление скорости анодного растворения вследствие образования защитных слоев называется пассивацией. Поэтому в качестве нерастворимых анодов могут использовать металл, на котором образуется защитная пленка: Ti, тантал, нержавеющая сталь, Fe и Ni.

E инертного анода > E кислородного электрода. Рассмотрим электролиз расплава на инертных электродах:

$CaCl_2=Ca^{2+}+2Cl^-$

(-)K $Ca^{2+}+2e=Ca^0$ – восстановление

(+)A $2Cl^- - 2e=Cl_2^0$ – окисление

Суммарная: $CaCl_2=Ca^0+Cl_2^0$

Если в расплаве имеется смесь катионов, например Zn^{2+}, Pb^{2+} ,Cu^{2+}, то последовательность их восстановления определяется значением их стандартных потенциалов.

Zn^{2+} Pb^{2+} Cu^{2+}
-0,76 ← 0,34

Восстановление идет с электролита, у которого потенциал больше.

Окисление на аноде протекает тем легче, чем меньше значение потенциала аниона.

Помни! Последовательность разрядки:

(+)Анод: в первую очередь частица с **Emin**

(-)Катод **Emax**

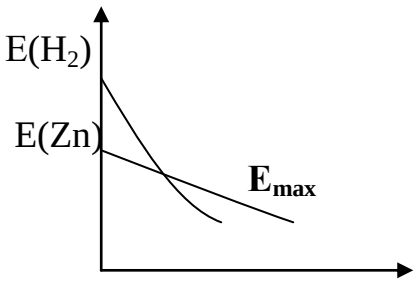
Если ΔE≤ 1В, то идут одновременно несколько процессов

В водных растворах электролитов с инертными электродами появляется второе вещество, участник процесса – H2O. При отсутствии гидролиза (соли IV типа) – среда нейтральная. Гидролиз по аниону (соль первого типа). pH>7. OH^- гидролиз по катиону (соли второго типа) pH<7, H^+ электролит.

Из электродных процессов более вероятен тот, который требует миньше энергии. Весь ряд потенциалов металлов от лития до золота и другие меняется от -3В до +3В. К электродам электролизной ванны можно приложить разность потенциалов во много раз больше 6В, поэтому **ток на катоде самый сильный восстановитель, а на аноде – окислитель.**

В реальных процессах порядок разрядки может быть нарушен поляризацией

В растворах соли цинка на катоде конкурируют за электроны Zn^{2+} и H^+, вернее молекулы воды. **Выделение водорода протекает с более высокой поляризацией, и потенциал выделения становится более отрицательным.**



Тогда при $i=i_0$ должен точно выделяться водород; при i_1 будет выделяться и водород и цинк, значит, при i_2 – только **цинк.**

Рассмотрим катодные процессы при электролизе водных растворов:

1) $Me^{n+}+ne=Me^0$ – восстановление Me

2) восстановление водорода pH<7 $2H^++2e=H_2O$ $E_{H+/H2}=-0,059pH$

3 восстановление других окислителей:

[Ox]+e=[Red]

Все окисленные формы подразделяются на 3 группы:

Li……Ca…Al…Zn……Fe…H……Cu…..Ag

$2H^+ + 2e = H_2^0$ | $Me^{n+} + ne = Me^0$ | $2H^+ + 2e = H_2^o$ | разрядка ←

$E_{Me} > E_{H+/H2}$

$Me^{n+} + ne = Me^0$

Из водных растворов нельзя получить активные металлы.

Анодные процессы. При электролизе водных растворов:

1.) нерастворимый анод – на аноде идет окисление гидроксид ионов. pH>7 $4OH - 4e = O_2 + 2H_2O$

Если среда кислая: pH≤7 $2H_2O - 4e = O_2 + 4H^+$

Окисление других ионов:

Б) [Red]-e=[Ox]

Электролиз растворов солей с растворимым анодом:

а) $Me^0 - ne = Me^{n+}$ - растворение материала анода

б) pH>7 $4OH - 4e = O_2 + 2H_2O$

pH≤7 $2H_2O - 4e = O_2 + 4H^+$

в)[Red]-e=[Ox]

Все восстановители делятся на две группы:

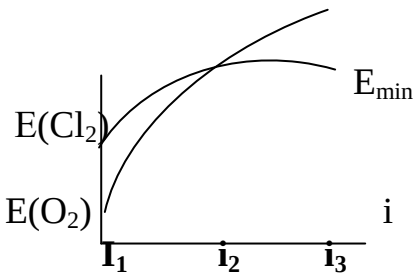
1. потенциал металлов<E кислородного электрода при данном pH. В этих случаях анод, изготовленный из этого металла растворяется, если Eанода=$E_{O2/2OH-}$, то наряду с растворением анода, идет выделение кислорода на аноде.
2. потенциал окисл./восстанов.>1,229……. Идет процесс с нерастворимым анодом, при следующей очередности: сначала разряжаются простые ионы, но по мере роста значения E^0 не превышающих 1,53. Легче всего S^{-2}, I^- , Br^- , Cl^-. С выделением простых веществ: S^o I_2 Br_2 Cl_2.

На аноде не окисляются кислородосодержащие анионы: CO_3^{2-} SO_4^{2-} NO_3^- PO_4^{3-} F^-. При рассмотрении реальных процессов на аноде, например, при электролизе водного раствора NaCl при pH= 7 имеем: $NaCl = Na^+ + Cl^-$

(-)K: Частицы:Na^+ , H_2O (H^+); потенциалы: $E_{Na+/Na0} = -2{,}714В$; $E^P_{(H+/H2)} = -0{,}403В$ Идет процесс с большим потенциалом, т.е $2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-$

(+)A: Частицы Cl^-; $H_2O(OH^-)$; потенциалы: $E^0_{Cl2/Cl-} = 1{,}36В$; $E^P = 1{,}2270 - 0{,}059pH = 1{,}227 - 0{,}059*7 = 0{,}814В$

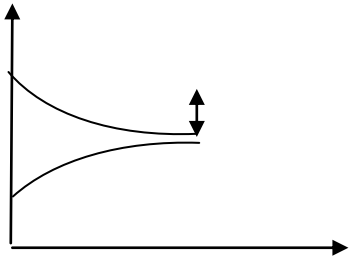
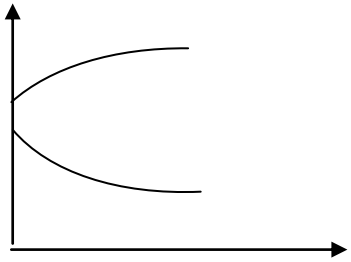
Кривые поляризационные для анодных процессов:



Выделение кислорода протекает с более высокой поляризацией, и потенциал выделения становится более положительным.

На аноде в первую очередь идет процесс с минимальным потенциалом. С самого начала O_2 при малых $i=i_1$ одновременно выделение Cl и O_2,при значительных $i=i_2$ Emin у хлора, то будет выделяться **хлор**.

Сравнение ГЭ и электролизера.

ОВР	**ГЭ**	**Электролизер**
Протекание процесса	**Самопроизвольное**	**Принудительное**
Преобразование энергии	**Из химической в электрическую**	**Из электрической в химическую**
Напряжение	**Равновесное напряжение = Δпотенциалов электродов**	**Теоретически напряжение разложение как разность между анод и катодным потенциалами**
Воздействие поляризации	 **Напряжение падает U=Eэ-Ir-Eполяр.**	 **Напряжение растет U=Eэ+Ir+ΔEпол.**

Количественная характеристика процессов электролиза отражена законами Фарадея. Количество прореагировавшего при электролизе вещества пропорционально количеству электричества прошедшего через электролит.

Второй закон: при определенном количестве электричества, прошедшего через раствор электролита отношение масс прореагировавших веществ = отношению их молярных масс их эквивалентов или $\mathbf{m_1/Mэ1=m_2/Mэ2}$

Оба закона можно объединить в один. Количество электричества, равное 1F или (96500Кл) или 26,8А*ч всегда выделяет 1моль эквивалента вещества. Масса растворившегося вещества $\mathbf{m = M/n*I*\tau/F}$ – Закон Фарадея.

Кроме того, при решении задач используется величина, которая обозначается η – выход по току.

$\eta=Qi_{\text{-количество затраченного электричества на данную реакцию}}/Q_{\text{-общее количество электричества}}$

$\mathbf{\eta=m_{пр.}/m_{теор.}/*100\%}$

η всегда меньше 100%, т.к. на электродах обычно протекает несколько процессов.

ТЕМА 10. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ. МЕРОПРИЯТИЯ ПО ЗАЩИТЕ МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ

Этот процесс самопроизвольного разрушения металла в результате сложного физико-химического взаимодействия с окружающей средой. Металлическое состояние считается термодинамически неустойчиво. И поэтому металл самопроизвольно переходит в окисленную форму, состав продуктов зависит от условий коррозии.

Химическая энергия разрушения металла выделяется в виде теплоты и бесполезно рассеивается в окружающую среду.

$\Delta G(Al - Al_2O_3)$=-1674кДж

Золото – единственный устойчивый металл. В целом коррозийное разрушение – это гетерогенный процесс, протекающий на границе фаз, в основе которого лежит ОВР.

Классификация коррозионных процессов.

Критерий коррозии	**В и д ы к о р р о з и и**
1.Механизм взаимодействия металла с окружающей средой	**Химическая и электрохимическая**
2.Вид коррозионной среды (указан в скобках), условия протекания	**1.*Газовая* (агрессивная среда – газ);** **2. *Атмосферная* (воздух);** **3. *Подземная* (почва,грунт);** **4. *Биокоррозия* (микроорганизмы);** **5. *Контактная* (злектролит);** **6. *Радиационная* (различные виды облучения);** **7. *Коррозия внешним током, блуждающим током*;** **8. *Коррозия под напряжением* (одновременное воздействие механического напряжения и среды);** **9. *Коррозионная кавитация* (одновременно коррозионное и ударное воздействие внешней среды);** **10.*Фреттинг-коррозия* (одновременно коррозионное и вибрационное воздействие внешней среды);**
3. Характер изменения поверхности металла или сплава	**1. Сплошная равномерная**- разрушение по всей поверхности металла**;** **2. Сплошная неравномерная;** **3. структурно-избирательная;** **4. Пятнами** коррозирует отдельные участки поверхности**;** **5. Язвами;** **6. Точечная (питтинговая)** процесс похож на пятнами, но разрушения более мелкие**;** **7. Подповерхнастная;** **8. Межкристаллитная** по граням кристаллов металла**.**

Газовая коррозия – возникает при контакте металла с газами в отсутствии электропроводящих растворов. В природных условиях встречается редко, часто в металлургических и химических производствах, а также при высокотемпературной

обработке металлов, в двигателях внутреннего сгорания, в газовых турбинах, т.е. при взаимодействии с SO_2 Cl_2,O_2 , топливными газами.

Металл выступает в роли восстановителя, агрессивный газ в роли окислителя.

Кинетика газовой коррозии.

Напомню, входе реакции $\mathbf{C_{исх}\downarrow}$, $\mathbf{C_{прод.}\uparrow}$,

Для овр $\mathbf{E_{ок\text{-}ля}\downarrow}$ $\mathbf{E_{восст\text{-}ля}\uparrow}$пока не наступит равновесие

Практическим критерием является: $\mathbf{\Delta G_{х.р.} < 50\ кДж}$, **т.е** $\mathbf{E_Э > 0{,}5\ В}$

Для борьбы с этим видом коррозии применяют легирование металла- это сплавление с никелем, хромом, ванадием, вольфрамом, а температурную обработку металла производят в среде инертных газов.

Жидкостная химическая коррозия – происходит в среде жидкостей неэлектролитов (расплавленная сера, бром, нефть, бензин, керосин). Отличает меньшая скорость, чем в растворах электролитов и преимущественно по химическому механизму. Защищают с помощью нанесения покрытий.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕКАЯ КОРРОЗИЯ (атмосферная, морская, подземная, внешним и блуждающим током)

При электрохимической коррозии на поверхности металла возникают анодные и катодные зоны, а при наличии электролита образуются микрогальванический элемент -МГЭ-, продуцирующий коррозионный ток. На аноде происходит окисление металла, а на катоде имеет место восстановление окислителей. Окислителем при электрохимической коррозии, такие частицы, как H^+ O_2, которые называют **деполяризаторами.**

Благоприятствующие условия:

1. Неоднородность сплавов по составу.
2. Неоднородность состава электролита.

Условие образования МГЭ: $\mathbf{E_{Me} < E_{Ок\text{-}ля}}$

Рассмотрим процессы в МГЭ

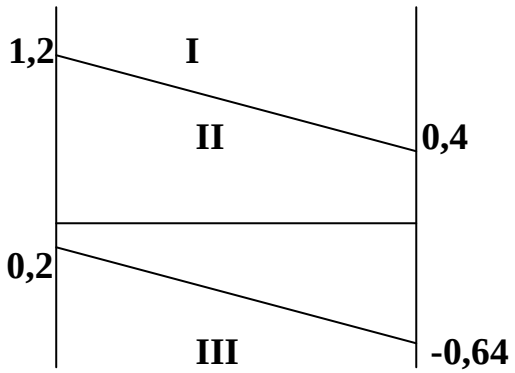
Анод(-)	Катод(+)	
Уравнение окисления	Восстановление окислителей	
Me^0-ne=Me^{n+} - это первичный процесс, возможно вторичные процессы (взаимодействие продуктов коррозии или ионов металла с электролитом).	O_2: или поглощение кислорода или кислородная деполяризация: А)pH<7 $4H^+ + O_2 + 4e = 2H_2O$ Б) pH≥7 $O_2 + 4e + 2H_2O = 4OH^-$	H^+: Выделение водорода или коррозия с водородное деполяризацией. pH<7 $2H^+ + 2e = H_2$ pH≥7 $2H_2O + e = H_2 + 2OH^-$ $E = -0{,}059pH - 0{,}0295lgp(H_2)$ $P(H_2) = 5*10^{-7}$

А)образование гидроксида: $Me^{n+}+nOH=Me(OH)_n$ $Me^{2+}+2OH=Me(OH)_2$ Б) образование малорастворимых фосфатов: $3Me^{2+}+2PO_4=Me_3(PO_4)_2$	Это реакция кислородного электрода: E=-1,228+0,0147lgp(O_2)-0,059pH В случае коррозии парциальное давление кислорода равно 0,21атм., т.к. процентное содержание его в воздухе 21%. 0,0147lgp(O_2)= 0,0147lg0,21=0,0147·(-0,68)=-0,01 **E_{O2/OH^-}=1,217-0.059pH** Поглощению кислорода способствует 1) увеличение диффузии, 2)увеличение концентрации кислорода, 3)уменьшение толщины оксидной пленки.	0,0295lgp(H)=0,0295lg5·10^{-7}=0,0295·(-6,3)= - 0,186 **$E_{H+/H2}$=0,186-0,059pH** Способствуют поглощению водорода: 1)увеличение температуры, 2)увеличение концентрации H^+, 3)природа электрода 4) изменение pH.

ТД электрохимической коррозии

Возможность коррозии определяется энергией Гиббса, коррозия – самопроизвольный процесс. Так как коррозия связна с ГЭ, то возможность ее протекания возможно определить по ЭДС. Реакция возможна, если ЭДС>0

Еэ=Еокисл. – Евосст.(металла)



Первая область характеризуется $E_{Men+/Me0}>E_{O2/OH^-}$. Это характерно для золота и близких ему металлов. Для этих металлов коррозия кислородной и тем более водородной деполяризации невозможна.

Вторая область: $E_{Men+/Me0}<E_{O2/OH^-}$, $E_{окисл.(O2)}>E_{Me}$.Поглощение кислорода или коррозия с кислородной деполяризацией.

Третья область. Большинство металлов.

$\mathbf{E_{Men+/Me0} < E_{O2/OH-}}$

$\mathbf{E_{Men+/Me0} < E_{H+/H2.}}$ **Возможно поглощение кислорода и выделение водорода, то есть коррозия с кислородной и водородной деполяризацией.**

Отличия МГЭ от ГЭ:

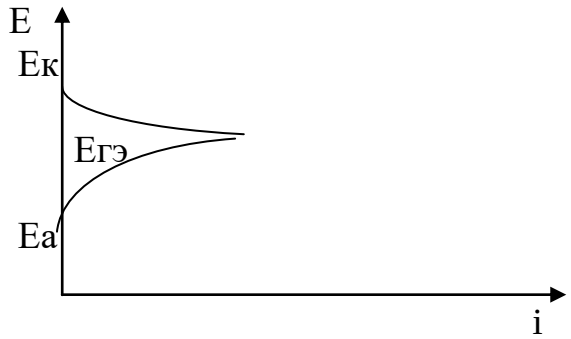
1)МГЭ коротко замкнут, нет внешней цепи, энергия реакции уходит в тепло;

2) МГЭ не имеет пористой перегородки.

ПОЛЯРИЗАЦИЯ И СКОРОСТЬ ЭЛЕКТРООХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ

Кинетика электрических процессов аналогично процессам, протекающих в ГЭ. То есть при работе коррозионных микрогальванических элементов наблюдается явление концентрационной и химической поляризаций.

Ход поляризационных кривых в МГЭ.



Коррозионный процесс протекает до тех пор , пока весь металл на аноде не разрушится. Поляризация в данном случае оказывает положительное значение, т.к. уменьшает силу коррозионного тока и снижает скорость коррозии.

Концентрационная поляризация **при выделении водорода незначительна,** Причины: малые размеры протона – высокая подвижность его, а значит, не возникает недостатка реагентов при электродной зоне.

Однако, на этот процесс оказывает влияние природа катодного участка. Чтобы снизить скорость водородной деполяризации можно сделать:

1. уменьшить концентрацию ионов водорода в среде.
2. изолировать металлическую пластину
3. очистить металл от примесей
4. понизить температуру – скорость молекул снизиться и процесс замедлится.

КИСЛОРОДНАЯ ДЕПОЛЯРИЗАЦИЯ НА КАТОДЕ

Молекулы кислорода больше по размеру – меньшая скорость движения, **поэтому концентрационная поляризация имеет большое значение,** но природа катодных участков не влияет на скорость деполяризации.

Снизить скорость деполяризации кислорода:

1. уменьшить концентрацию кислорода у поверхности металла
2. снизить парциальное давление кислорода над раствором
3. изолировать металл от окислителя.

Степень чистоты металла не влияет на скорость кислородной деполяризации.

РОЛЬ ДЕПОЛЯРИЗАТОРОВ В КОРРОЗИОННОМ ПРОЦЕССЕ

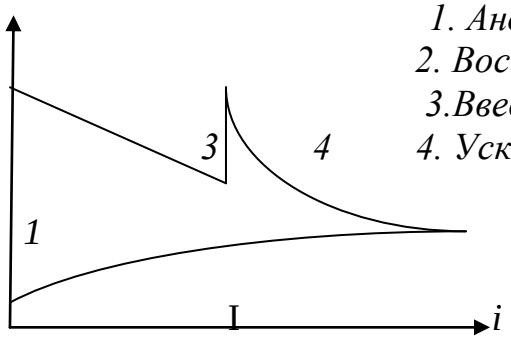
Деполяризаторы ускоряют коррозионный процесс (H_2O_2): *при введении перекиси водорода, выполняющей роль деполяризатора, ускоряющего коррозию путем увеличения концентрации частиц окислителя на катоде, напряжение ГЭ увеличилось*.

$H_2O_2=1/2O_2+H_2O$ – т.е. увеличивается количество кислорода.

$O_2+H_2O+4e=4OH^-$

Уравнение реакции разложения пероксида водорода: $H_2O_2 \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + H_2O$

2.5. **График поляризационных кривых при поляризации и деполяризации**:



поляризация деполяризация

1. Анодное окисление металла
2. Восстановление окислителя на катоде
3.Введение деполяризатора
4. Ускорение катодного восстановления.

Роль поляризации и деполяризации при электрохимической коррозии: *поляризация, возникающая в коррозионных гальванических элементах, снижает скорость коррозии, в то время, как введение деполяризатора стимулирует катодный процесс и ускоряет коррозионное разрушение.*

Пример решения задач по теме коррозия металлов.

Задача 1. Возможна ли коррозия луженого железа, при pH=11 на воздухе, если возможно составить схему ГЭ:

$E_{Fe2+/Fe0}$=-0,44

$E_{Sn2+/Sn0}$=-0,136

$E_{O2/2OH-}$=0,401+0,059/4*lg0,21/10^{-3}=**0,568 В**

или по уравнению $\mathbf{E_{O2/OH-}=1,217-0.059pH}$=1,217-0,059·11=1,217-0,649=**0,568 В**

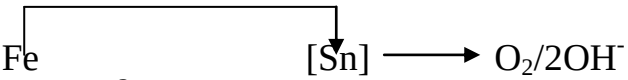
$E_{2H+/H2}$=0,059/2*lg(10^{-11})^2/(5*10^{-7})**=-0,463 В**

или по уравнению $E_{Fe2+/Fe0}$=-0,44

=0186-0.059pH=0,186-0,059·11=0,186-0,649=**-0,463 В**

Сопоставим: $E_{Fe2+/Fe0}$=-0,44 В < $E_{O2/2OH-}$=0,568В ,имеем кислородную деполяризацию

Сопоставим: $E_{Fe2+/Fe0}$=-0,44В > $E_{2H+/H2}$=0,463В водородная деполяризация невозможна КОРРОЗИЯ ВОЗМОЖНА



A: $Fe-2e=Fe^{2+}$

K: $O_2+2H_2O+4e=4OH^-$

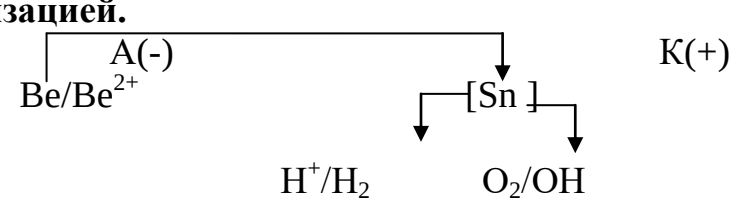
Задача 2. Определите тип коррозии для сплава Be-Sn (pH=6)

Решение. $E^0_{Be2+/Be}$ **=-1,847В**

$\mathbf{E^P_{H+/H2}}$ **=0,186-0,059pH= - 0,522**

$\mathbf{E^P_{O2/OH-}}$ **=1,217-0,059pH=0,509** }→ $E^0_{Cu2+/Cu}$ < $\mathbf{E^P_{O2/OH-}}$ **т.е корр. с кислородной деполяризацией.**

Схема:



Процессы на электродах:

A: $Be-2e \rightarrow \mathbf{Be^{2+}}$

K: $O_2+4e+4H^+ \rightarrow \mathbf{2H_2O}$ **–поглощение кислорода**

$2H^+ +2e \rightarrow \mathbf{H_2}$ **– выделение водорода.**

Алгоритм решения задач:

1)Выписать E^0 контактирующих металлов, определить анод;

2)Рассчитать E^P окислителей;

3)Установить вид коррозии, сравнив $E_{АНОДА}$ и $E_{ОКИСЛИТЕЛЕЙ}$;

4)Составить схему МГЭ;

5)Уравнения на электродах.

Коррозия в естественных условиях

I. АТМОСФЕРНАЯ

Самая распространенная. Примерно 80% всех конструкций работает в атмосферных условиях. Атмосферная коррозия- разрушение поверхности металлов в условиях реальной земной атмосферы при влажности воздуха более 70%.Скорость атм. кор. зависит от:

1) характера атмосферы (промышленная, сельская, континентальная);
2) времени воздействия;
3) состава материала состояния его поверхности.

Напр., близость моря ускоряет атмосферную коррозии., промышленная атмосфера, содержащая CO2, SO2,NO2,NH3,HCl способствует протеканию коррозии с водородной деполяризацией.

По степени увлажненности поверхности различают следующие виды атм. коррозии:

а) **сухую атм. корр**., для которой характерно **полное отсутствие влаги** на поверхности металла. Механизм протекания аналогичен газовой коррозии. Образующиеся оксидные пленки обладают защитными свойствами;

б) **влажную атм. корр. (влажность>70 %)**На поверхности металла образуется из-за капиллярной, адсорбционной или химической конденсации тонкая пленка влаги, в которой растворяется O2,CO2 и она становится электропроводной, возникают МГЭ, т.к имеется неоднородность металлов;

в) мокрую (влажн примерно 100%). На поверхности видимая пленка влаги. Возникает МГЭ. Она обусловлена неоднородностью коорозионной среды, а именно неравномерной ее а э р а ц и ей – неодинаковым доступом воздуха к различным слоям капли. Со временем в центре капли содержание растворенного кислорода становится ниже , чем в периферических (наружных) слоях, непосредственно соприкасающихся с воздухом. Эта центр часть становится АНОДОМ и подвергается разрушению, а периферийная в (виде кольца)-катодным участком,на котором протекает процесс восстановления кислорода. После высыхания капли в ее центре обнаруживается углубление иногда отверстие.

II. Подземная – разрушение мет конструкций в почвах и грунтах. (трубопроводы, опоры, сваи и т.п.) Особенна значительна на болотистых почвах с pH<7 примерно равной 3 . Протекает с водородной деполяризацией. Борьбу осуществляют нанесением анодного покрытия.

III. КОРРОЗИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ БЛУЖДАЮЩИХ ТОКОВ

Происходит под действием внешнего источника тока. Провоцируют коррозию токи, ответвляющиеся от ж/д рельс, трамвайных линий от заземления. Если контакт между рельсами плохой или рельсы плохо изолированы от земли происходит ответвление тока и электрон идет на трубопровод.

Для борьбы с этим видом нарушений:

1. изолировать рельсы от почвы.
2. соединять участки контакта между рельсами с помощью проводников с куском чугуна, который будет выступать принудительным анодом.

IV. Коррозия в морской воде. Ей подвержены суда, гидросамолеты, и металлические сооружения портов. Морская вода является хорошим электролитом (pH=7,8-8,6), содержит значительную концентрацию растворенного кислорода. В ней велико содержание Cl^- , что препятствует образованию оксидных пленок и способствует интенсивной коррозии выше ваттер-линии, где происходит периодическое смачивание. Для борьбы с ней используют как тодную защиту протектором или внешним потенциалом, а так же различные виды покрытий (кадмиевые, лакокрасочные со спец добавками токсичными для микроорганизмов)

Способы защиты от коррозии.

Выбор и способ защиты определяется эффективностью и экономической целесообразностью:

1. изменение свойств коррозионной среды. При удалении инициаторов коррозии. Удаление кислорода из воды, путем предварительного нагревания или добавляем восстановители (гидразин).
2. Подщелачивание среды
3. Применение ингибиторов, замедляющих коррозию. Уротропин.

Механизм действия ингибиторов заключается в образовании защитных пленок на поверхности металла, тормозящих коррозионный процесс.

1. **Защитный покрытия**

Они изолируют металл от агрессивной среды:

Различают: органические, неорганические, металлические. Последние делятся на **катодные и анодные.**

1. Органические – нанесение лакокрасочных покрытий.

-Краски- суспензии (т-ж)- смесь частиц пигментов:обычно оксиды ZnO,TiO2,Fe2O3Cr2O3 в органических связующих.

Лаки- коллоидные растворы- смесь смол или высыхающих масел в органических растворителях. Покрытие образуется из-за испарения растворителя или полимеризации масла.

Эмали- растворы лака, к которым добавлен пигмент

- **Полимеры (ВМС)**
- **Каучуки и резина.**

2. неорганические химические покрытия:

Неорганические эмали Силикатные покрытия)

– оксидирование – получение оксидов железа, напр., Fe2O3,(воронение). Защитные свойства пленок усиливаются при пропитке маслом.

. Анодирование – процесс образования анода на поверхности алюминиевого изделия при помощи электролиза,

фосфатирование – получение нерастворимых пленок из малорастворимых фосфатов железа, цинка, магния $FePO_4$,$ZnHPO_4$,$Mg_3(PO_4)_2$, Эти пленки образуются при обработке металла фосфорной кислорой. Фосфатные пленки обладают хорошей адгезией (сцепляемостью) и являются хорошим грунтом для нанесения лакокрасочных покрытий.

3. металлические защитные покрытия:

-анодное покрытие – когда защищаемый металл покрывают металлом с более отрицательным потенциалом

$\mathbf{E_{Me\ покрытия} < E_{защищаемого\ Me}}$

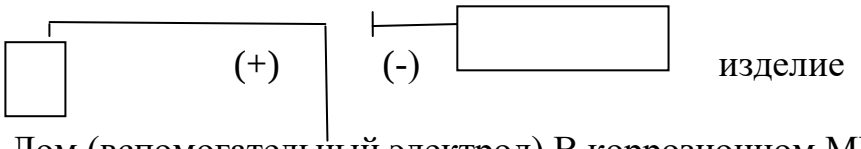
В итого возникает МГЭ, где $\mathbf{E_{Me\ покрытия}}$ **–АНОД** Такое покрытие является надежным, окисление защищенного металла не произойдет до тех пор, пока не окислится весь цинк на оцинкованном железе

-катодные покрытия – выбирают металл с более положительным потенциалом, чем у защищаемого.

$\mathbf{E_{Ме\ покрытия} > E_{защищаемого\ Ме}}$ Катодное покрытие является менее эффективным и защищает только при условии целостности покрытия. При повреждении катодного покрытия образуется микрогальваническая пара и происходит окисление защищаемого металла.

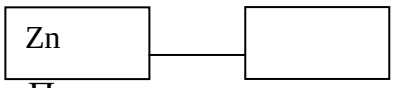
Электрохимическая защита основана на искусственном торможении анодного или катодного процесса.

катодная защита – заключается в подключении защищаемого металла к отрицательному полюсу источника тока, *то есть изделие становится катодом, а катод не разрушается* На его поверхности происходят процессы восстановления окислителей из среды. К положительному источнику тока подключается ненужный лом, становящийся анодом и разрушающийся. Все должно быть в токопроводящей среде Используется для защиты подземных трубопроводов и кабелей, также шлюзовых ворот, буровых платформ, подводных лодок и т.п



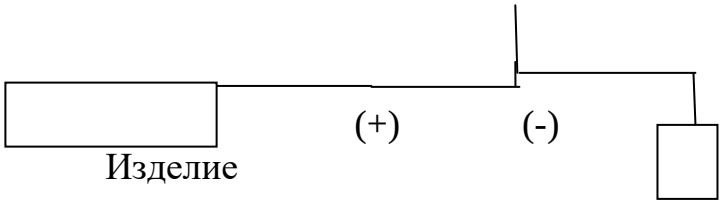
Лом (вспомогательный электрод) В коррозионном МГЭ является А(-)

протекторная защита – заключается в подсоединении к защищаемому металлу кусочка более активного металла(Zn,Mg,Al)-*жертвенный анод*, тогда возникает разность потенциалов и будет разрушаться протектор, т.к. он становится анодным участком. Жертв. анод растворяется и его заменяют новым. Достоинство: нет надобности во внешнем источнике тока, спец. Сооружение которого м.б. экономически невыгодно.



Протектор изделие
А(-) К(+)

анодная защита – заключается в подключении изделия к положительному полюсу источника тока, следовательно, становится анодом (*анодная поляризация*). Такая защита возможно только для тех металлов, которые способны к пассивации, под действием внешнего источника тока, образующая пассивная пленка получается очень хорошего качества и эффективно препятствует коррозии (Ni,Cr,Ti, Zr).



Изделие Вспомогательный электрод

Изменение состава и свойств коррозионной среды

Эти мероприятия связаны с введением специальных веществ- ИНГИБИТОРОВ коррозии.

Обработка коррозионной среды:

1) удаление инициаторов коррозии НАГРЕВАНИЕМ или ДОБАВЛЕНИЕМ ВОССТАНОВИЕЛЯ, например, кислород удаляют из воды паровых котлов нагревая воду и добавляя Na_2SO_3 или-гидразин- N_2H_4

$N_2H_4 + O_2 = N_2 + 2H_2O$

Используют подщелачивание, что уменьшает $[H^+]$

Введение ингибиторов, которые адсорбируются поверхностью металла и образуют защитные пленки. Ингибиторы используют в системах с постоянным или малообновляемым объемом коррозионной среды (котлы, цистерны, хим. аппараты)

Ингибиторы различают:1)по составу (органические и неорганические; 2) по условиям применения-для растворов или летучие.3)по механизму действия-катодные, анодные, экранирующие.

Рациональное конструктирование – еще один способ борьбы:

1. избегать контактов двух различных металлов
2. избегать щелей, трещин, где может быть электролит
3. использование материалов, устойчивых к коррозии .
4. использование сверхчистых металлов и сплавов
5. поверхностная обработка металла (полировка и так далее).

Пассивирующие металлы: Al Ti Va Mn Cr Kd кобатьт, Ni (Fe и Pb – в особых условиях).

Задача1. Какой металл может быть использован в качестве протектора для защиты изделия из меди при pH=12? В чем отличие протекторной защиты от катодной?

Решение

$E^0_{Be2+./Be}$ **=-1,847 В - анод**

$\mathbf{E^0_{Sn2+/Sn}}$ **= -0,136 В**

$\mathbf{E^P_{H+/H2}}$ **=0,186-0,059pH= - 0,168 В**

$\mathbf{E^P_{O2/OH-}}$ **=1,217-0,059pH=0,863** $\}\rightarrow E^0_{Be2+/Be} < \mathbf{E^P_{H+/H2}} < \mathbf{E^P_{O2/OH-}}$ **т.е корр. с кислородной и водородной деполяризацией.** В качестве протектора подойдет любой металл с потенциалом меньшим, чем потенциал меди, например,Fe, Zn, Al.

кислородной деполяризацией.

Филиал федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования
«Национальный исследовательский университет «МЭИ»
в г. Смоленске

Лабораторный практикум по дисциплине

ХИМИЯ

(НАИМЕНОВАНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ)

Смоленск – 2020 г.

Лабораторный практикум по дисциплине служит для практического подкрепления лекционного материала и привития навыков практической работы с оборудованием.

Лабораторная работа №1. Концентрация растворов

Приготовить раствор соли заданной концентрации из концентрированного (10%-го) раствора той же соли, приобрести навык определения плотности растворов с помощью ареометра, изучить различные способы выражения концентрации растворов.

Лабораторная работа № 2 Электронная структура атомов и одноатомных ионов

Приобрести навыки составления электронных формул атомов;

Лабораторная работа № 3 Виды химической связи в комплексных соединениях

Изучить виды связи, присутствующие в комплексных соединениях.

Лабораторная работа № 4 Химическая термодинамика

Научиться экспериментально с помощью калориметра определять тепловые эффекты растворения различных веществ в воде.

Лабораторная работа № 5 Кинетика химических реакций

Экспериментально изучить зависимости скорости гомогенных и гетерогенных реакций от различных факторов – концентрации реагирующих веществ, площади поверхности раздела фаз.

Лабораторная работа № 6 Химическое равновесие

Изучить влияние изменения концентраций реагирующих веществ и продуктов реакции на смещение химического равновесия; опытным путем доказать эффективность принципа Ле-Шателье.

Лабораторная работа № 7 Растворы электролитов

Изучение электропроводности растворов различных веществ по степени электролитической диссоциации; выяснение условий протекания химических реакций в растворах электролитов.

Лабораторная работа № 8 Окислительно-восстановительные процессы

Ознакомиться с окислительно-восстановительными свойствами некоторых веществ, освоить методику составления уравнений окислительно-восстановительных реакций с помощью метода электронного баланса.

Лабораторная работа № 9 ЭДС и напряжение медно-цинкового гальванического элемента

Овладеть методикой составления гальванических цепей и измерения напряжения гальванических элементов.

Лабораторная работа № 10 Электролиз раствора сульфата натрия на никелевых электродах.

Изучить количественные закономерности процесса электролиза.

Лабораторная работа № 11 Коррозия металлов и защита от коррозии

Изучить условия возникновения коррозионных микрогальванических элементов, явления поляризации и деполяризации при коррозии, ознакомиться с некоторыми методами защиты металлов от коррозии.

Филиал федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования
«Национальный исследовательский университет «МЭИ»
в г. Смоленске

Методические рекомендации к практическим занятиям по дисциплине

ХИМИЯ

Смоленск – 2020 г.

Цель практических занятий по дисциплине – закрепление лекционного материала дисциплины, обучение студентов практической стороне компетенций, закрепленных за дисциплиной.

Практические занятия по дисциплине проводятся по следующим темам:

Практическое занятие №1 Основные классы неорганических соединений. Концентрация растворов.

Генетическая связь между классами веществ. Способы выражения концентрации растворов. Связь между концентрациями.

Практическое занятие №2. Строение атома и периодическая система. Химическая связь. Комплексные соединения.

Составление электронных и электронно-графических формул элементов. Связь строения со свойствами. Периодический закон и периодическая система Д.И. Менделеева. Виды химической связи, определение характера связи в молекуле через расчет разности электроотрицательности каждой связи. Метод валентных связей. Атомно-орбитальные схемы молекул в связи с типом гибридизации центрального атома.

Практическое занятие №3 Химическая термодинамика.

Расчеты термодинамических функций состояния по следствию из закона Гесса.

Практическое занятие №4 Химическая кинетика. Химическое равновесие.

Расчеты скорости химической реакции с учетом влияния различных факторов. Практическое применение принципа Ле-Шателье для смещения равновесия в заданном направлении.

Практическое занятие № 5. Растворы неэлектролитов. Растворы электролитов.

Расчеты по законам Рауля и правилу Вант-Гоффа, расчеты pH растворов сильных и слабых электролитов; расчеты в растворах малорастворимых электролитов.

Практическое занятие № 6. Окислительно-восстановительные реакции.

Составление уравнений электронного баланса для подбора коэффициентов в ОВР.

Практическое занятие № 7. Гальванический элемент.

Составление схем ГЭ, расчеты ЭДС разными способами, расчеты равновесных потенциалов по уравнению Нернста при изменении условий.

Практическое занятие № 8. Электролиз.

Расчеты по законам Фарадея. Определений очередности разрядки частиц на электродах через расчеты равновесных потенциалов. Расчеты потенциалов газовых электродов.

Практическое занятие № 9. Коррозия.

Определение вида деполяризации. Расчеты для определения возможности коррозии через величины потенциалов окислителя и восстановителя в заданных условиях.

Методические указания к практическим занятиям приведены в методическом пособии

1. Глебова Н. Б., Остапенко Л.Ф. Сборник задач и упражнений по курсу «Химия». Смоленск РИО филиала ГОУ ВПО «МЭИ (ТУ)» 2012. - 124 с.

Алгоритм проведения практических занятий по дисциплине предполагается следующий:

- после выдачи задачи в течении 5-10 мин. занятия студенты анализируют исходные данные, записывают математические выражения (при необходимости) и решая задачи, дают ответы на вопросы тестовых заданий из вышеприведенного пособия;
- один из студентов группы вызывается «к доске» и демонстрирует группе вариант решения задач;
- организуется интерактивное обсуждение результатов с разграничением функциональных обязанностей студентов. В итоге, совместными усилиями формируется и корректируется окончательное решение.

Филиал федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования
«Национальный исследовательский университет «МЭИ»
в г. Смоленске

Методические рекомендации к самостоятельной работе студентов по дисциплине

ХИМИЯ

Смоленск – 2020 г.

1. Общие сведения о самостоятельной работе студентов по дисциплине

Цель самостоятельной работы студента – осмысленно и самостоятельно работать сначала с учебным материалом, получаемым при контактной работе с преподавателем, заложить основы самоорганизации и самовоспитания с тем, чтобы привить умение в дальнейшем непрерывно повышать свою профессиональную квалификацию.

Содержание самостоятельной работы студентов по дисциплине

Процесс освоения студентами дисциплины «Химия» включает 12 основных тем.

По теме 1 «Тема 1.Основы номенклатуры неорганических веществ. Атомно-молекулярное учение и стехиометрические законы. Классы неорганических веществ:

Рекомендации студентам по самостоятельной работе к теме №1.

а) подготовка к лекциям.

При подготовке к лекции по данной теме студенту необходимо повторить школьный материал по атомно-молекулярному учению, основным химическим понятиям: атомы, элементы, их наименования и символы, абсолютная атомная масса вещества, относительная атомная масса, количество вещества и его расчет, стехиометрические законы и расчеты по ним.

По указанным на лекции алгоритмам решения расчетных задач при расчетах по формуле и по уравнению закрепить материал расчетом индивидуального задания.

а) подготовка к выполнению и защите лабораторных работ № 1.

При подготовке к выполнению и защите лабораторных работ № 1 «Приготовление растворов заданной концентрации» следует ознакомиться с методическими указаниями к выполнению лабораторных работ.

Контрольные вопросы для самопроверки по теме № 1:

1. 1. Дайте определения понятиям и законам: моль, молярная масса, закон сохранения массы, закон постоянства состава, закон кратных отношений, закон Авогадро, закон эквивалентов.

1.2. Определите моляльную концентрацию а) раствора глюкозы с массовой долей 10%; б) 0,2 М раствора хлорида цинка (плотность 1,05 г/см^3).

1.3. Какой объем 0,1 н раствора уксусной кислоты можно приготовить из 0,5 л ее 96%-го раствора (плотность 1,059 г/см^3)?

1.4. Какова нормальная концентрация а) 0,6 М р-ра хлорида железа (III);

По теме 2 «Строение атома. Квантовые числа» в качестве самостоятельной работы предусматриваются:

Рекомендации студентам по самостоятельной работе к теме №2.

а) подготовка к лекциям.

При подготовке к лекциям по данной теме студенту необходимо изучить повторить школьный материал по теме, ознакомиться с набором основных понятий и опорных конспектов.

Основное внимание следует обратить на главные принципы заполнения атомных орбиталей: правило наименьшей энергии, запрет Паули, правило Гунда, правила Клечковского. Электронные и электронно-графические формулы атомов элементов.

б) подготовка к выполнению и защите лабораторной работы № 2. «Электронная структура атомов и одноатомных ионов. Изучение активности металлов в реакциях и объяснение ее электронной структурой»

При подготовке к выполнению и защите лабораторной работы № 2 следует ознакомиться с методическими указаниями к выполнению лабораторных работ.

Необходимо проанализировать возможные варианты написания электронно-графических формул, умения обосновать верный. Для этого с помощью лекционного материала необходимо найти ответы для объяснения результатов проделанных опытов, опираясь на периодический закон и периодическую систему Д.И. Менделеева.

в) подготовка к практическим занятиям;

При подготовке к практическим занятиям студенту необходимо пользуясь набором основных понятий, овладеть алгоритмом написания электронных и электронно-графических формул атомов элементов, квантовых чисел внешних и формирующего электронов. Проверить усвоение и закрепить изучаемый материал позволяет выполнение расчетного задания и ответы на вопросы тестов.

Контрольные вопросы для самопроверки по теме № 2:

2.1. Сформулируйте основные принципы квантовой теории строения вещества (корпускулярно-волновой дуализм, принцип неопределенности, волновая функция, атомная орбиталь, квантовые числа).

2.2. Укажите атом с формирующим электроном а) $3s^2$, б) $4p^5$, в) $3d^{10}$, г) $4f^2$, Опишите его положение в периодической системе.

2.3. Напишите полную электронную формулу атома а) Tc, б) Mn, в) Se, г) Ag, д) Ga, е) Pa, ж) V, з) Sb, и) Rb, к) Kr. К какому семейству он относится? Укажите его внешний, предвнешний слой, формирующий электрон, квантовые числа для электронов внешнего слоя и формирующего электрона.

2.4. Что такое валентность? Покажите распределение валентных электронов а) Se, б) Mn, в) Fe, г) Sn, д) As, ж) Br, з) Ti по квантовым ячейкам в возбужденном и невозбужденном состоянии и определите соответствующие значения валентности.

2.5. Как осуществляется превращение атома в ионы? Напишите полную и сокращенную электронные формулы ионов а) Al^{3+}, б) Ca^{2+}, в) F^{-}, г) S^{2-}.

2.6. Дайте определения понятиям «энергия ионизации», «сродство к электрону», «электроотрицательность». Как меняются эти характеристики, а также радиус атома и металлические свойства у атомов элементов а) VII-A группы сверху вниз, б) III периода слева направо, в) II-A группы сверху вниз?

<u>По теме 3 « Химическая связь. Комплексные соединения» в качестве самостоятельной работы предусматривается:</u>

Рекомендации студентам по самостоятельной работе к теме №3.

а) подготовка к лекциям.

При подготовке к лекциям по данной теме студенту ознакомиться с набором основных понятий и опорных конспектов настоящей дисциплины.

Основное внимание следует обратить на виды химической связи, основные характеристики связи: длина, энергия, валентный угол. Сделать акцент на метод валентных связей (ВС), не упустить свойства ковалентных связей: насыщенность, направленность- σ и π-связи, полярость, а также обменный и донорно-акцепторный механизмы образования ковалентной связи, теорию гибридизации атомных орбиталей.

б) подготовка к выполнению и защите лабораторной работы № 3. «Химическая связь. Получение аммиакатов d-элементов, объяснение строения комплексного соединения.»

При подготовке к выполнению и защите лабораторной работы № 3 следует ознакомиться с методическими указаниями к выполнению лабораторных работ.

При самостоятельной подготовке к лабораторной работе №3 следует проанализировать возможные продукты реакций с избытком и недостатком реагента гидроксида аммония. Для этого с помощью лекционного материала необходимо найти ответы для объяснения результатов проделанных опытов, опираясь на строение, знание характера связей в комплексном соединении и его механизма диссоциации.

в) подготовка к практическому занятию;

При подготовке к практическим занятиям студенту необходимо пользуясь набором основных понятий, овладеть алгоритмом решения задач по теме.

Это задачи на 1) определения характера связей в молекуле, 2)объяснение механизма образования ковалентных связей, 3)умения определять, объяснять через перекрывание электронных облаков вид связей, возможную гибридизацию и соответственно форму молекулы. Проверить усвоение и закрепить изучаемый материал позволяет выполнение индивидуального задания и ответы на вопросы тестов.

д) подготовка к контрольной работе

При подготовке к контрольной работе необходимо изучить методические указания, (тесты). Подготовка к ней состоит в изучении теории, закреплении усвоенного материала, повторении алгоритмов решения основных типов задач по теме.

Контрольные вопросы для самопроверки по теме № 3:

3.1. Дайте определения понятиям: химическая связь, ионная связь, ковалентная связь (ее виды), кратность связи, полярность связи, валентность, водородная связь, ван-дер-ваальсовы взаимодействия (их виды).

3.2. Определите тип связи, образующейся между атомами элементов с формирующими электронами а) $4s^1$ и $2p^5$, б) $2s^2$ и $3p^4$, в) $5d^2$ и $2p^5$.

3.3. Что такое гибридизация атомных орбиталей? Почему она происходит? Определите тип гибридизации в молекулах: а) MgI_2, б) AlF_3, в) SiH_4, г) AsH_3, д) H_2O, е) $FeBr_2$, ж) CCl_4, з) BH_3. Изобразите их пространственное строение, укажите димольные моменты связи и молекулы. Полярны ли молекулы?

3.4. Что такое комплексные соединения? Составьте формулу комплексного соединения, в котором комплексообразователем является ион ртути (II), лигандами – йодид-ионы, ионами внешней сферы – K^+. Назовите соединение.

3.5. Изобразите атомно-орбитальные схемы молекул а) O_2, б) N_2, в) CO, г) CO_2, д) MgS, е) C_2H_4, ж) C_2H_2. Укажите, между какими орбиталями образуются химические связи, и тип перекрывания электронных облаков.

3.6. Какие частицы, как правило, являются комплексообразователями? Перечислите все виды связи в молекуле а) $[Ag(NH_3)_2]Cl$, б) $K_2[Zn(OH)_4]$, в) $[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$, г) $Na_2[Cu(CN)_4]$, д) $Na_2[HgI_4]$, е) $H[Ag(NO_2)_2]$. Укажите ионы внешней и внутренней сферы, комплексообразователь, лиганды, координационное число, донор и акцептор. Назовите данные соединения.

По теме 4 «Энергетика химических процессов.» в качестве самостоятельной работы предусматривается

Рекомендации студентам по самостоятельной работе к теме №4.

а) подготовка к лекции:

При подготовке к лекциям по данной теме студенту ознакомиться с набором основных понятий и опорных конспектов.

Основное внимание следует обратить на энергетические эффекты химических реакций. Направление и предел протекания химических реакций в изолированных системах, функции состояния систем, вычисление их изменения в ходе химической реакции с использованием следствия из закона Гесса. Важно понимать, что теплота и работа не являются свойствами системы, а характеризуют две формы передачи энергии.

а) подготовка к выполнению и защите лабораторной работы «Энергетика химических процессов.»

При подготовке к выполнению и защите лабораторной работы следует ознакомиться с методическими указаниями к выполнению лабораторных работ, (тесты)).

При подготовке к лабораторной работе следует при записи значений функций состояния реагентов и продуктов реакций обязательно учитывать их агрегатные состояния или аллотропные модификации веществ и условия процесса. При проведении термодинамических расчетов не следует забывать о стехиометрических коэффициентах и помнить, что в справочных таблицах энтальпии образования выражены в килоджоулях на моль (кДж/моль), а энтропии – в джоулях на моль-кельвин(Дж/ К·моль). Понимать, что в изолированной системе, где границы непроницаемы для энергии и вещества энтропия возрастает в любом самопроизвольном процессе, так как система стремится перейти в наиболее вероятное состояние.

в) подготовка к практическим занятиям;

При подготовке к практическим занятиям студенту необходимо пользуясь набором основных понятий, овладеть алгоритмом решения задач по теме.

Расчетами энтропии, энтальпии и энергии Гиббса для химических реакций проверяется усвоение изучаемого материала.

Контрольные вопросы для самопроверки по теме № 4:

4.1 Сформулируйте а) I, б) II, в) III законы термодинамики. Дайте определения понятиям: термодинамическая система (их классификации), функция состояния, параметры системы, фаза, термодинамический процесс.

4.2. По какой термодинамической функции определяется возможность самопроизвольного протекания химических реакций в изобарно-изотермических условиях? Определите, возможно ли самопроизвольное протекание реакции а) $H_2O_{(ж)} = 2H_{2(г)} + O_{2(г)}$, б) $CaCO_{3(т)} = CaO_{(т)} + CO_{2(г)}$ в н.у.

4.3. Рассчитайте температуру равновесия системы A + B = 2AB, если изменение энтропии в ходе этой реакции равно 10 Дж/К, а изменение энтальпии равно 25 кДж. При каких температурах относительно температуры равновесия возможно самопроизвольное течение этой реакции?

4.4. Укажите направление протекания процесса A ⇄ B при 200°C, если $\Delta H°_{х.р.} = -20$ кДж, $\Delta S°_{х.р.} = -100$ Дж/К (2 способа решения).

4.5. Процесс $CO_{(г)} + Cl_{2(г)} = COCl_{2(г)}$ является экзотермическим. Как меняется энтропия в ходе прямой реакции? При каких температурах относительно $T_р$ возможно самопроизвольное протекание этой реакции?

По теме 5 «Химическая кинетика. Химическое равновесие» в качестве самостоятельной работы предусматривается

Рекомендации студентам по самостоятельной работе к теме №5.

а) подготовка к лекциям.

При подготовке к лекциям по данной теме студенту ознакомиться с набором основных понятий.

Основное внимание следует обратить на параметры , от которых зависит скорость химической реакции, законы характеризующие эти зависимости. Разобраться и уяснить значение понятия «энергия активации», представлять графики хода экзо- и эндотермических реакций. Понимать, что химическое уравнение отражает весовые отношения между реагирующими веществами, но не механизм.

б) подготовка к выполнению и защите лабораторной работы № 6. «Кинетика. Изучение зависимости скорости гомогенных и гетерогенных реакций от различных факторов. Изучение влияния изменения концентрации на смещение равновесия»

При подготовке к выполнению и защите лабораторной работы № 6 следует ознакомиться с методическими указаниями к выполнению лабораторных работ, (тесты)).

При самостоятельной подготовке к лабораторной работе № 6 следует проанализировать возможные закономерности протекания реакции разложения тиосерной кислоты от концентрации, опираясь на закон действующих масс, а затем в ходе эксперимента это получает или не получает подтверждение. О роли поверхности соприкосновения в гетерогенных процессах наглядно свидетельствует опыт по взаимодействию мрамора с кислотой.

При самостоятельной подготовке к лабораторной работе №7 следует проанализировать возможные закономерности протекания обратимой реакции при изменении концентрации реагентов и продуктов. Кинетические понятия и закономерности, объясняемые с позиций электронной теории, теории активных столкновений с привлечением энергетических представлений делает возможным объяснение и предсказание результатов опытов.

в) подготовка к практическим занятиям;

При подготовке к практическим занятиям студенту необходимо пользуясь набором основных понятий, овладеть алгоритмом решения задач по теме.

Это задачи на основные кинетические законы, на расчеты начальных и конечных концентраций компонентов реакции, на влияние различных способов воздействия на равновесную систему и реакцию этой системы.

д) подготовка к контрольной работе

При подготовке к контрольной работе необходимо изучить методические указания, (тесты). Подготовка к ней состоит в изучении теории, закреплении усвоенного материала, повторении алгоритмов решения основных типов задач по теме.

Контрольные вопросы для самопроверки по теме № 5:

5.1. Дайте определения понятиям: скорость реакции, константа скорости, порядок реакции, температурный коэффициент, энергия активации, кинетическое уравнение, механизм реакции.

5.2. Сформулируйте закон действия масс. Запишите выражение ЗДМ (основное кинетическое уравнение) для следующих реакций: а) $A_{(г)} + 2B_{(г)} = 2C_{(г)}$; б) $CO_{2(г)} + C_{(т)} = 2CO_{(г)}$; в) $2HCl_{(р\text{-}р)} + Na_2CO_{3(р\text{-}р)} = 2NaCl_{(р\text{-}р)} + H_2O_{(ж)}$,+$CO_{2(г)}$, г) $3H_{2(г)} + 2B_{(т)} = 2BH_{3(г)}$.

5.3. Как изменится скорость реакции $2NO_{(г)} + O_{2(г)} = 2NO_{2(г)}$ (k = 0,2, γ = 2), если: а) увеличить объем системы в 2 раза; б) увеличить концентрацию NO в 2 раза; в) уменьшить температуру на 30°, г) повысить давление в 3 раза?

5.4. Во сколько раз надо увеличить давление в системе $2CO_{(г)} = CO_{2(г)} + C_{(т)}$, чтобы скорость реакции увеличилась в 4 раза?

5.5. Начальные концентрации веществ А и В в реакции $2A_{(г)} + B_{(г)} = C_{(г)}$ равны соответственно 0,9 и 0,6 моль/л. Определите скорость реакции в момент времени, когда концентрация С стала равна 0,2 моль/л (k = 0,3).

По теме 6 «Растворы. Растворы электролитов.» в качестве самостоятельной работы предусматриваются:

Рекомендации студентам по самостоятельной работе к теме №6.

а) подготовка к лекции;

При подготовке к лекциям по данной теме студенту ознакомиться с набором основных понятий.

Понимание механизма образования растворов объясняет электролитическую диссоциацию, соответственно теории сильных и слабых электролитов, ионное произведение воды, водородный показатель, типы гидролиза солей, вычисление pH раствора гидролизующейся соли. Классификация дисперсных систем подводит к пониманию строения коллоидов. Для идеальных растворов объясняются коллигативные свойства : понижение парциального давления пара растворителя над раствором, повышение температуры кипения, понижение Т(зам) –законы Рауля, осмотическое давление.

б) подготовка к выполнению и защите лабораторной работы ;

При подготовке к выполнению и защите лабораторной работы по теме №6 «Растворы электролитов. Ознакомление с электрохимическим методом определения степени диссоциации электролитов» следует ознакомиться с методическими указаниями к выполнению лабораторных работ, (тесты)).

При самостоятельной подготовке к лабораторной работе по теме №6 следует проанализировать возможные закономерности протекания реакций диссоциации предлагаемых в практикуме растворов веществ.

в) подготовка к практическим занятиям;

При подготовке к практическим занятиям студенту необходимо пользуясь набором основных понятий, овладеть алгоритмом решения задач по теме.

Это задачи на: 1)образование осадка, 2)на расчет pH сильных и слабых электролитов, 3)расчет ионной силы раствора, 4)законы Рауля и величину осмотического давления, 5)строение коллоидных частиц.

д) подготовка к контрольной работе

При подготовке к контрольной работе необходимо изучить методические указания, (тесты). Подготовка к ней состоит в изучении теории, закреплении усвоенного материала, повторении алгоритмов решения основных типов задач по теме.

Контрольные вопросы для самопроверки по теме № 6:

6.1. Как классифицируют электролиты по степени диссоциации? К каким электролитам относятся следующие вещества: KOH, NaCl, CH_3COOH, HNO_3, HNO_2, K_2CO_3, H_2O, NH_4OH, HClO?

6.2. Что представляет собой выражение для константы диссоциации? Запишите выражение для константы диссоциации а) уксусной кислоты, б) гидроксида аммония, в) угольной кислоты (по ступеням).

6.3. Рассчитайте pH а) 0,05 М раствора соляной кислоты, б) 0,05 М раствора гидроксида аммония, в) 0,01 М раствора гидроксида калия, г) 0,02 М раствора азотистой кислоты.

6.4. Выпадет ли осадок при смешивании равных объемов 0,01 М раствора нитрата серебра и 0,005 М раствора йодида калия?

По теме 7 «Электрохимические системы. Окислительно-восстановительные свойства веществ» в качестве самостоятельной работы предусматриваются:

Рекомендации студентам по самостоятельной работе к теме №7.

а) подготовка к лекциям (1час);

При подготовке к лекциям по данной теме студенту ознакомиться с набором основных понятий.

Знакомство с темой начинается с понятия степень окисления. Окислительно-восстановительные свойства веществ. Окислительно-восстановительные реакции их виды. Типы электродов. Ряд напряжения металлов.

б) подготовка к выполнению и защите лабораторной работы по теме № 7;

При подготовке к выполнению и защите лабораторной работы по теме №7 «Окислительно-восстановительные реакции. При знакомство с влиянием характера среды на ход реакции на примере перманганата калия» следует ознакомиться с методическими указаниями к выполнению лабораторных работ (тесты)).

При самостоятельной подготовке к лабораторной работе по теме №6 следует проанализировать возможные закономерности протекания окислительно-восстановительных реакций на примере раствора перманганата калия сульфитом натрия в разных средах. Результаты проведенных опытов наглядно показывают, что продукт реакции зависит от условий проведения. Расстановка коэффициентов в уравнении методом электронного баланса свидетельствует о понимании сущности этого взаимодействия.

в) подготовка к практическим занятиям;

При подготовке к практическим занятиям студенту необходимо пользуясь набором основных понятий , овладеть алгоритмом решения задач по теме, расстановкой коэффициентов в уравнениях. Проверить усвоение и закрепить изучаемый материал позволяет выполнение расчетного задания и ответы на вопросы тестов.

Как правило, вопросы написания уравнений окислительно-восстановительных реакций не вызывают затруднений. Акцентируется внимание на различии понятий «степень окисления» и «валентность», разбираются критерии классификации окислительно-восстановительных реакций, способы расчета значений молярных масс эквивалентов окислителей и восстановителей. При рассмотрении количественной оценки ОВР: стандартный электродный потенциал, равновесный потенциал при условиях отличных от стандартных, уравнение Нернста, электродвижущая сила реакции- всех этих понятий появляются определенные трудности в усвоении материала. Ознакомление с механизмом возникновения двойного электрического слоя, измерением потенциала металлического электрода по отношению к водородному электроду делает понятным ряд напряжений металлов и соответственно вычисление эдс реакции.

Контрольные вопросы для самопроверки по теме №7 :

7.1. Дайте определения понятиям: окислитель, восстановитель, окисление, восстановление, диспропорционирование, степень окисления, равновесный потенциал. Сформулируйте условия протекания ОВР.

7.2. Возможно ли протекание окислительно-восстановительных реакций между следующими веществами: а) H_2S и HI, б) H_2S и H_2SO_3, в) H_2SO_3 и $HClO_4$? Если возможно, укажите окислитель и восстановитель.

7.3. Какой процесс (окисление или восстановление) происходит при следующих превращениях: а) $P^{+5} \rightarrow P^{+3}$; б) $Ca \rightarrow Ca^{+2}$; в) $N^{-3} \rightarrow N^{+2}$.

7.4. Запишите уравнения полуреакций: а) восстановления иона алюминия; б) окисления магния; в) окисления иона S^{-2} до высшей степени окисления.

7.5. Подберите коэффициенты методом электронного баланса, укажите окислитель и восстановитель: а) $Cu + HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + NO + H_2O$; б) $HI + H_2SO_4 \rightarrow I_2 + H_2S + H_2O$,
в) $P + HNO_3 + H_2O \rightarrow H_3PO_4 + NO$,
г) $KMnO_4 + NaNO_2 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + NaNO_3 + H_2O + K_2SO_4$, К какому типу относятся указанные ОВР?

7.6. Докажите с позиций строения атома, какие свойства (окислительные, восстановительные или двойственные) может проявлять углерод в составе данных соединений: а) CO, б) CO_2, в) CH_4, г) K_2CO_3, д) CS_2, е) HCN

По теме 8 «Устройство и условия работы гальванических элементов. Химические источники тока. Топливные элементы» в качестве самостоятельной работы предусматриваются:

Рекомендации студентам по самостоятельной работе к теме №8.

При подготовке к лекциям по данной теме студенту ознакомиться с набором основных понятий.

Понимание **м**еханизма возникновения токообразующей реакции разбирается на примере медно-цинкового гальванического элемента. Схема элемента, процессы на электродах, расчет величины эдс показывают возможное дальнейшее использование гальванических элементов в качестве первичных источников тока.

б) подготовка к выполнению и защите лабораторной работы «Гальванический элемент. Овладение методикой составления гальванических цепей и измерения напряжения гальванических элементов»**;**

При подготовке к выполнению и защите лабораторной работы по теме №8 «Гальванический элемент. Овладение методикой составления гальванических цепей и измерения напряжения гальванических элементов» следует ознакомиться с методическими указаниями к выполнению лабораторных работ.

При самостоятельной подготовке к лабораторной работе по теме №8 следует проанализировать невозможность протекания окислительно-восстановительных реакций, если эдс≤ 0. Связь между эдс ($E_Э$) и энергией Гиббса также позволяет указывать самопроизвольно протекающие процессы, отсюда необходимость расчета эдс гальванического элемента двумя способами. Поляризация концентрационная и электрохимическая вызывает изменение потенциалов электродов. Требование расчетов новых равновесных потенциалов предусмотрено программой дисциплины, и выполнение таких расчетов присутствует при защите лабораторной работы и индивидуального задания.

в) подготовка к практическим занятиям;

При подготовке к практическим занятиям студенту необходимо пользуясь набором основных понятий , которые приведены в Приложении П.РПД Б1.Б.8 (лк, сс, дз, тесты) к рабочей программе настоящей дисциплины овладеть алгоритмом решения задач по теме: 1) сопоставив величины стандартных потенциалов, определить анод, 2)привести схему ГЭ, 3) привести уравнения электродных процессов и токообразующую реакцию, 4) выполнить расчет ЭДС для указанного гальванического элемента (ГЭ). Проверить усвоение и закрепить изучаемый материал позволяет выполнение индивидуального задания и ответы на вопросы тестов.

д) подготовка к контрольной работе

При подготовке к контрольной работе необходимо изучить методические указания. К ней состоит в изучении теории, закреплении усвоенного материала, повторении алгоритмов решения основных типов задач по теме.

Контрольные вопросы для самопроверки по теме №8 :

8.1. Дайте определения понятиям: стандартный электродный потенциал, проводники I и II рода, электроды (их виды), гальванический элемент, ЭДС, поляризация электродов (ее виды), электрохимический ряд напряжений металлов, концентрационный гальванический элемент.

8.2. Составьте схему а) Cu-Ag, б) Li-Mn, в) Mg-Al, г) Al-Ag, д) Fe-K, е) O_2-H_2, д) Pb-Zn, е) Zn-Hg, ж) Cu-H_2, з) Na-Cl_2, и) O_2-Cu гальванического элемента (условия стандартные). Запишите уравнения электродных процессов и ТОР.

8.3. Рассчитайте ЭДС а) серебряно-железного, б) литиево-алюминиевого, в) натриево-цинкового, г) магниево-свинцового гальванического элемента двумя способами – через разность потенциалов и через $\Delta G°_{ТОР}$.

8.4. Составьте схему работы а) натриево-алюминиевого, б) кальциево-серебряного, в) литиево-цинкового, г) оловянно-магниевого ГЭ, рассчитайте его ЭДС при стандартных условиях и при изменении активностей ПОИ в результате работы в 10 раз по сравнению со стандартным значением.

8.5. Составьте схему работы а) серебряного, б) медного, в) свинцового концентрационного гальванического элемента при активностях ионов серебра 0,1 и 0,001 моль/л, укажите активность ионов в анодной и катодной зонах. Запишите уравнения электродных процессов, рассчитайте величину ЭДС.

По теме 9 «Электролиз расплавов и водных растворов электролитов» в качестве самостоятельной работы предусматриваются:

Рекомендации студентам по самостоятельной работе к теме №9.

а) подготовка к выполнению и защите лабораторной работы

При подготовке к выполнению и защите лабораторной работы по теме №9 «Электролиз. Изучение количественных закономерностей процесса электролиза на примере раствора сульфата натрия на никелевых электродах» следует ознакомиться с методическими указаниями к выполнению лабораторных работ.

Только после усвоения понятий темы может произойти понимание **м**еханизма электролиза расплавов и водных растворов электролитов. Гидролиз вещества в растворе ведет к изменению характера среды, что влияет на величину потенциалов для процессов разрядки воды на электродах и это необходимо учитывать для определения в целом последовательности процессов на электродах.

При самостоятельной подготовке к лабораторной работе по теме №9 следует четко представлять алгоритм рассмотрения процесса электролиза:1)схема; 2)последовательность процессов на электродах: а)на аноде; б) на катоде; 3)расчеты по законам Фарадея; Отличие реальных процессов осложненных пассивацией анода и влиянием характера среды на процесс подчеркиваю значение эксперимента при изучении химии. Графики хода поляризационных кривых учитывают изменение потенциалов на электродах из-за поляризации.

в) подготовка к практическим занятиям;

При подготовке к практическим занятиям студенту необходимо пользуясь набором основных понятий.

Сложность вызывает определение очередности разрядки частиц на электродах и необходимость учитывать высокую поляризацию процессов вы деления кислорода на аноде и во-

дорода на катоде. Трудности количественных расчетов процесса электролиза по законам Фарадея связаны главным образом с неумением определять значения молярной массы эквивалентов веществ. Проверить усвоение и закрепить изучаемый материал позволяет выполнение индивидуального задания и ответы на вопросы тестов.

Контрольные вопросы для самопроверки по теме №9 :

9.1. Дайте определения понятиям: электролиз (его виды), выход по току, пассивация. Сформулируйте законы Фарадея.

9.2. Составьте схему электролиза, запишите уравнения электродных процессов, приведите график поляризационных кривых для электролиза следующих растворов: а) $NiSO_4$ (pH = 3, электроды железные), б) KNO_3 (pH = 7, электроды угольные), в) $CuCl_2$ (pH = 5, анод угольный, катод свинцовый). Укажите, как меняется pH в анодной и катодной зонах при электролизе.

9.3. Какое вещество и в каком количестве выделится на угольном аноде при электролизе водного раствора Na_2SO_4 (pH = 7), если на катоде при этом выделилось 3 г вещества?

9.4. Рассчитайте выход по току металла при электролизе водного раствора $NiSO_4$ (pH = 3), если после прохождения 96500 Кл масса железного катода изменилась на 14,68 г. Анод угольный.

9.5. Рассчитайте время, необходимое для получения на железном изделии цинкового покрытия массой 65 г при прохождении тока силой 4 А через раствор сульфата цинка, если выход по току цинка равен 50% (pH = 3).

По теме 10 «Коррозия металлов. Мероприятия по защите металлов от коррозии.» в качестве самостоятельной работы предусматриваются:

Рекомендации студентам по самостоятельной работе к теме №10.

а) подготовка к лекции.

При подготовке к лекциям по данной теме студенту ознакомиться с набором основных понятий.

Только после усвоения основных понятий темы может произойти понимание **м**еханизма коррозии. Обилие критериев обуславливает многообразие видов коррозии. Влияние окислителей присутствующих в окружающей среде учитывается при расчете их потенциалов с использованием уравнения Нернста. Основные положения теории электрохимических процессов востребованы также для коррозии.

б) подготовка к выполнению и защите лабораторной работы;

При подготовке к выполнению и защите лабораторной работы по теме №10 «Коррозия металлов. Изучение условий возникновения коррозионных микрогальванических элементов, явления поляризации и деполяризации при коррозии. Знакомство с некоторыми методами защиты металлов от коррозии.» следует ознакомиться с методическими указаниями к выполнению лабораторных работ.

Главное в определении вида деполяризации состоит в определении соотношения между потенциалом окислителя и потенциалом анода. Установив первоначально, какой из контактирующих металлов является анодом и рассчитав потенциалы возможных окислителей, можно определить возможность (невозможность) процесса коррозии. Изучение роли металлических покрытий рассматривается на примере оцинкованного и луженого железа.

в) подготовка к практическим занятиям;

При подготовке к практическим занятиям студенту необходимо пользуясь набором основных понятий , которые приведены в рабочей программе настоящей дисциплины, овладеть алгоритмом решения задач по теме.

Трудности вызывает учет содержании основных окислителей в окружающей среде: содержание кислорода и водорода в воздухе учитывается уравнением Нернста и соответствен-

но влияет н расчеты. Проверить усвоение и закрепить изучаемый материал позволяет выполнение индивидуального задания и ответы на вопросы тестов.

д) подготовка к контрольной работе

При подготовке к контрольной работе необходимо изучить методические указания.Подготовка к ней состоит в изучении теории, закреплении усвоенного материала, повторении алгоритмов решения основных типов задач по теме.

Контрольные вопросы для самопроверки по теме № 10:

10.1. Дайте определения понятиям: коррозия металлов (ее виды), протектор, анодная и катодная защита, анодное и катодное покрытие, легирование, анодирование, микрогальванический элемент. Сформулируйте условия протекания электрохимической коррозии.

10.2. При каком соотношении потенциалов окислителей и потенциала разрушаемого металла возможен коррозионный процесс? Рассчитайте потенциалы окислителей при коррозии во влажной атмосфере при а) pH = 8, б) pH = 13, в) pH = 0, г) pH = 7. Запишите уравнения кислородной и водородной деполяризации для данной среды.

10.3. Опишите процесс коррозии железа с включениями углерода на воздухе при pH = 4.

10.4. Что может служить протектором для защиты от коррозии изделия из меди? Составьте схему МГЭ (pH = 10), запишите уравнения процессов.

10. 5. Опишите сущность следующего метода защиты от коррозии: а) изменение свойств коррозионной среды, б) анодная защита, в) катодная защита, г) протекторная защита, д) анодное покрытие, е) катодное покрытие, ж) легирование. Приведите примеры.